

Beiträge zur Chemie
der Metall-kohlenoxid-Komplexe
der VI. Nebengruppe

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Dieter Uhlig
aus Neustadt/Cob.

1972 # 348

**Beiträge zur Chemie
der Metall-kohlenoxid-Komplexe
der VI. Nebengruppe**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Dieter Uhlig
aus Neustadt/Cob.**

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 19.6.1972

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Thiele

Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Professor Dr. E. Lindner.

Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINER TEIL

I) Über die Reaktionen der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe mit Zinn(II)- und Germanium(II)-halogeniden....	1
1) Umsetzungen von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) mit SnX_2 ($X = Cl, Br, J$) bzw. $CsGeCl_3$	1
2) Umsetzungen von $M(CO)_5SnX_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) bzw. $M(CO)_5GeCl_2$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $[N(CH_3)_4]X$ ($X = Cl, Br, J$).....	5
3) Diskussion der IR-Spektren.....	7
II) Darstellung und Eigenschaften des Pentacarbonylchromat(-II)-Anions, neuer heterogener Dimetallat-Anionen sowie des $[(OC)_5Cr-Hg-Cr(CO)_5]^{2-}$	16
1) Darstellung und Eigenschaften des Pentacarbonylchromat(-II)-Anions.....	16
2) Umsetzung von $[Cr(CO)_5]^{2-}$ mit $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$) bzw. $Fe_2(CO)_9$	24
Diskussion der IR-Spektren.....	26
3) Umsetzung von $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ mit Quecksilber.....	30
Diskussion der IR- und Raman-Spektren.....	32
4) Umsetzung von $Cr(CO)_5J$ bzw. $[Cr(CO)_5J]^-$ mit Quecksilber.....	34
III) Darstellung und Eigenschaften neuer μ -Jodo- bzw. μ -Thiocyanato-bis[pentacarbonyl-metallate(O)] der VI. Nebengruppe mit heterogenen Metallen.....	36
Diskussion der IR- und Raman-Spektren.....	39

IV) Darstellung und Eigenschaften von Hydrogenselenido-	
pentacarbonyl-chrom(+I) sowie von μ -Hydrogen-	
selenido-bis [pentacarbonyl-chromat(0)]	42
1) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SeO_2	42
2) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ mit Natriumamalgam	45
3) Diskussion der IR-Spektren	47

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik	49
-----------------------	----

I) Über die Reaktionen der Hexacarbonyle der VI. Neben-	
gruppe mit Zinn(II)- und Germanium(II)-halogeniden ...	51

1) Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit SnX_2	
($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. CsGeCl_3	51
2) Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$;	
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)	
mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)	55

II) Darstellung und Eigenschaften des Pentacarbonyl-	
chromat(-II)-Anions, neuer heterogener Dimetallat-	
Anionen sowie des $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Hg}-\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$	59

1) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Natrium	59
2a) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). ..	60
2b) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	61
3) Darstellung von $\text{Na}_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$	62
a) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Quecksilber ..	62
b) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Natriumamalgam	62
4a) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit Quecksilber	63
4b) Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ mit Quecksilber	64

III)	Darstellung und Eigenschaften neuer μ -Jodo- bzw.	
	μ -Thiocyanato-bis[pentacarbonyl-metallate(O)]	
	der VI. Nebengruppe mit heterogenen Metallen.....	64
1)	Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) mit	
	$\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).....	64
2)	Umsetzung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$)	
	mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$	65
IV)	Darstellung und Eigenschaften von Hydroselenido-	
	pentacarbonyl-chrom(+I) sowie von μ -Hydrogen-	
	selenido-bis[pentacarbonyl-chromat(O)].....	68
1)	Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SeO_2	68
2)	Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ mit Natriumamalgam.....	68
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>		70

ALLGEMEINER TEIL

I) Über die Reaktionen der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe mit Zinn(II)- und Germanium(II)-halogeniden

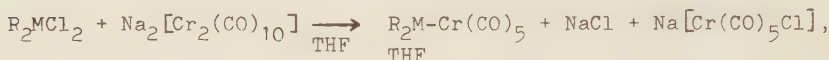
1) Umsetzungen von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) mit SnX_2 ($X = Cl, Br, J$) bzw. $CsGeCl_3$

Schon vor einiger Zeit berichteten eine Reihe von Autoren über Reaktionen von Zinn(II)- bzw. Germanium(II)-halogeniden mit den Carbonylen der VII. und VIII. Nebengruppe. So führen die Umsetzungen von $Mn_2(CO)_{10}$ bzw. $Co_2(CO)_8$ mit $SnCl_2$ im Sinne einer Einschiebungsreaktion zu den Verbindungen $[Mn(CO)_5]_2SnCl_2$ bzw. $[Co(CO)_4]_2SnCl_2$ unter Ausbildung von Mn-Sn-Mn- bzw. Co-Sn-Co-Bindungen¹⁾²⁾. In ähnlicher Weise reagieren auch die π -Cyclopentadienyl-carbonyl-Komplexe des Eisens³⁾⁴⁾ und Nickels²⁾ mit $SnCl_2$ bzw. $CsGeCl_3$, wobei im Falle des Eisens die Zinn- und Germaniumderivate, $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2SnCl_2$ bzw. $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2GeCl_2$, im Falle des Nickels dagegen nur das $[\pi-C_5H_5Ni(CO)]_2SnCl_2$ isoliert werden konnten. Dagegen erfolgt bei der Reaktion von

-
- 1) J.Hoyano, D.J.Patmore und W.A.G.Graham, Inorg.nuclear Chem. Letters 4, 201 (1968).
 - 2) D.J.Patmore und W.A.G.Graham, Inorg.Chem. 5, 1405 (1966).
 - 3) F.Bonati und G.Wilkinson, J.chem.Soc.(London) 1964, 179.
 - 4) J.D.Cotton und F.M.Peachey, Inorg.nuclear Chem.Letters 6, 727 (1970).

π -C₅H₅Fe(CO)₂Cl mit SnCl₂ eine Finschiebung in die Metall-Halogen-Bindung unter Bildung von π -C₅H₅Fe(CO)₂SnCl₃³⁾.

Vor kurzem gelang es, ausgehend vom Na₂[Cr₂(CO)₁₀] durch Umsetzung mit R₂MCl₂ (M = Sn, Ge) Verbindungen mit Cr-Sn- bzw. Cr-Ge-Bindungen gemäß,



(R = CH₃; M = Sn, Ge)

(R = C₄H₉; M = Sn)

zu isolieren. Diese Dialkylstannylen- bzw. Dialkylgermylen-Komplexe konnten allerdings nur als THF-Addukte gefaßt werden⁵⁾.

In der letzten Zeit sind zahlreiche Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen und deren Derivaten auf photochemischem Wege⁶⁾ durchgeführt worden, wobei in der VI. Nebengruppe die Hexacarbonyle, M(CO)₆, stets in die Pentacarbonylstufen überführt werden. So erhält man bei der Umsetzung mit THF M(CO)₅THF (M = Cr, Mo, W), mit X[Sn(CH₃)₃]₂ (X = Se, Te) die Derivate M(CO)₅X[Sn(CH₃)₃]₂ (M = Cr, Mo, W; X = Se, Te)⁷⁾ und mit den Anionen X⁻ = Cl⁻, Br⁻, J⁻, CN⁻, SCN⁻⁸⁾⁹⁾ die Komplexe [M(CO)₅X]⁻ (M = Cr, Mo, W).

In diesem Zusammenhang war die Frage von Interesse, ob sich

5) T.J.Marks, J.Amer.chem.Soc. 93, 7090 (1971).

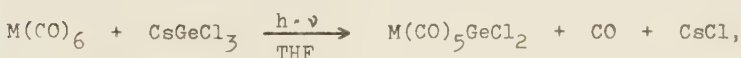
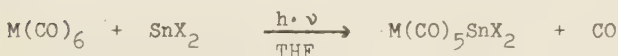
6) W.Strohmeier, Angew.Chem. 76, 873 (1964).

7) H.Schumann und R.Weis, Angew.Chem. 82, 256 (1970).

8) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 7, 1821 (1968).

9) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 8, 86 (1969).

die Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe photochemisch in THF auch mit Zinn(II)- bzw. Germanium(II)-halogeniden unter Substitution einer CO-Gruppe zu den einkernigen Komplexen $M(CO)_5SnX_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) bzw. $M(CO)_5GeCl_2$ ($M = Cr, Mo, W$) umsetzen lassen, in denen das Zinn bzw. das Germanium die Koordinationszahl 3 betätigen. Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß bei den Reaktionen von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) mit wasserfreiem SnX_2 ($X = Cl, Br, J$) bzw. $CsGeCl_3$ nach 6-8stündiger Reaktionszeit gemäß,



($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$)

tatsächlich die diamagnetischen Komplexe

$Cr(CO)_5SnCl_2$	$Mo(CO)_5SnCl_2$	$W(CO)_5SnCl_2$
gelb	braun	braun
$Cr(CO)_5SnBr_2$	$Mo(CO)_5SnBr_2$	$W(CO)_5SnBr_2$
gelb	braun	braun
$Cr(CO)_5SnJ_2$	$Mo(CO)_5SnJ_2$	$W(CO)_5SnJ_2$
gelborange	dunkelbraun	dunkelbraun
$Cr(CO)_5GeCl_2$	$Mo(CO)_5GeCl_2$	$W(CO)_5GeCl_2$
hellgrün	orangebraun	graubraun

gebildet werden, die in polaren Solventien mäßig bis gut

löslich sind und sich darin als Nichtelektrolyte erweisen. Die Aufnahme der Massenspektren dieser Verbindungen war in keinem Fall möglich, da sie sehr schlecht verdampfen und sich bei sehr hohen Temperaturen sofort völlig zersetzen.

Bringt man $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2$ in THF bei Temperaturen von $30 - 40^\circ \text{C}$ mit den zweizähligen Heterocyclen 2,2'-Bipyridyl (bipy) bzw. 1,10-Phenanthrolin (phen) zur Umsetzung, so zeigt sich, daß sowohl SnCl_2 als auch ein CO-Molekül abgespalten werden und die Reaktionen zu den bekannten Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{bipy}$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{phen}$ führen. In ähnlicher Weise reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2$ in Pyridin (py) mit dem einzähligen Liganden py, wobei unter Bildung des bekannten Komplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{py}$ ein Austausch des SnCl_2 durch Pyridin erfolgt.

2) Umsetzungen von $M(CO)_5SnX_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) bzw. $M(CO)_5GeCl_2$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $[N(CH_3)_4]X$ ($X = Cl, Br, J$)

Nachdem Zinn bzw. Germanium in den Komplexen $M(CO)_5SnX_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) bzw. $M(CO)_5GeCl_2$ ($M = Cr, Mo, W$) koordinativ ungesättigt sind und ihr Lewis-Säure-Charakter sich insbesondere auch in der Stabilität einiger THF-Addukte zeigt, ist zu erwarten, daß mit den Lewis-Basen Cl^- , Br^- bzw. J^- (als $N(CH_3)_4$ -Halogenide) z.B. gemäß,



Reaktionen erfolgen. Auf diese Weise konnten in THF bei Raumtemperatur die folgenden Carbonylmetallate zugänglich gemacht werden:

$[Cr(CO)_5SnCl_3]^-$ gelb	$[Mo(CO)_5SnCl_3]^-$ gelb	$[W(CO)_5SnCl_3]^-$ hellgelb
$[Cr(CO)_5SnBr_3]^-$ a) gelbgrün	$[Mo(CO)_5SnBr_3]^-$ a) ocker	
$[Cr(CO)_5SnJ_3]^-$ a) gelb		$[W(CO)_5SnJ_3]^-$ a) gelb
$[Cr(CO)_5GeCl_3]^-$ gelbgrün	$[Mo(CO)_5GeCl_3]^-$ elfenbein	$[W(CO)_5GeCl_3]^-$ gelbbraun

a) in der Literatur noch nicht beschrieben

Solche Anionen mit $SnCl_3^-$ bzw. $GeCl_3^-$ -Gruppen konnten bereits

früher von Ruff¹⁰⁾ unmittelbar aus $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) gemäß,



($M = Cr, Mo, W$; $M' = Sn, Ge$)

durch photochemische CO-Substitution erhalten werden. Sie sind hinsichtlich ihrer IR-Spektren und ihrer Eigenschaften mit den von uns dargestellten Komplexen identisch. Im übrigen bilden sich diese Verbindungen auch¹¹⁾, wenn man in die M-Cl-Bindung der $[M(CO)_5Cl]^-$ -Anionen ($M = Cr, Mo, W$) $SnCl_2$ einschleibt:



($M = Cr, Mo, W$)

Alle aufgeführten Tetramethylammonium-Salze sind in polaren Lösungsmitteln löslich und erweisen sich in THF als 1:1-Flektrolyte. Allerdings sind solche Lösungen im Gegensatz zu den festen Verbindungen verhältnismäßig leicht zersetzlich.

10) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 6, 1502 (1967).

11) H.Behrens und H.-P.Burton, unveröffentlichte Ergebnisse.

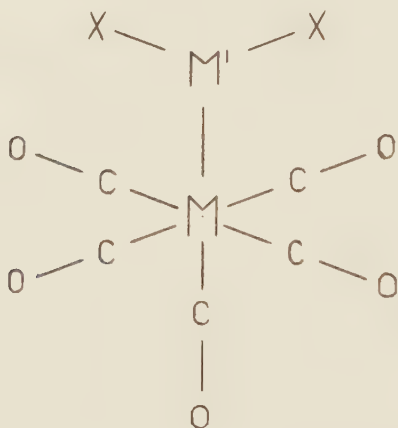
3) Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der Neutralkomplexe $M(CO)_5SnX_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) bzw. $M(CO)_5GeCl_2$ ($M = Cr, Mo, W$) weisen im 5μ -Bereich durchwegs 3 Absorptionsbanden auf, welche den Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen der irreduziblen Darstellung $2A_1 + E$ entsprechen (vgl. Tab. 1). Die E-Schwingung ist dabei in einigen Fällen aufgespalten, was für eine Erniedrigung der C_{4v} -Symmetrie spricht. Interessant erscheint hierbei, daß bei den Verbindungen $Cr(CO)_5SnX_2$ ($X = Cl, Br, J$) die Intensität der Valenzabsorption der zu SnX_2 transständigen CO-Gruppe von Cl über Br zu J zunimmt, während sich die Intensität der E-Schwingung verringert. Der Einfluß der SnX_2 -Gruppe macht sich hier offenbar stark bemerkbar. Während sich die Wolfram-Verbindungen in ihrem diesbezüglichen Verhalten den Chrom-Komplexen anschließen, beobachtet man bei den Molybdän-Verbindungen, $Mo(CO)_5SnX_2$ ($X = Cl, Br, J$), die gleiche Erscheinung in der umgekehrten Reihenfolge ($X = J, Br, Cl$). Bei den Substituenten SnX_2 bzw. $GeCl_2$ handelt es sich offensichtlich um recht gute π -Acceptoren, da die Bande der Valenzschwingung der zur MX_2 transständigen CO-Gruppe kurzwelliger absorbiert als die E-Schwingung. Die gleiche Erscheinung trat auch schon beim $Cr(CO)_5CN$ auf¹²⁾. Obwohl das Spektrum von $Mo(CO)_5SnBr_2$ zahlreiche zusätzliche CO-Absorptionen aufweist, wurde die Verbindung in Tab. 1 aus Vergleichsgründen mit aufgenommen, da die für diesen Komplex charakteristischen Banden alle zugeordnet werden konnten.

12) F.Lindner und H.Behrens, Spectrochim.Acta 23A, 3025 (1967).

Entsprechend der SnCl_2 - bzw. GeCl_2 -Anordnung sollte je eine symmetrische und eine asymmetrische MCl_2 -Valenzschwingung aufgefunden werden. In der Regel ließ sich jedoch nur eine Bande mit Sicherheit als eine MCl_2 -Valenzschwingung identifizieren. Entsprechend der geringeren Masse des Germaniums gegenüber dem Zinn sind die GeCl_2 -Banden im Vergleich zu den SnCl_2 -Absorptionen kurzweilig verschoben.

Die IR-Spektren der Neutralkomplexe der Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) stehen in Übereinstimmung mit der erwarteten Struktur (vgl. Abb. 1).



$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

$\text{M}' = \text{Sn}, \text{Ge}$

Abb. 1 Strukturmodell der Pentacarbonyl-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Es sei noch vermerkt, daß die IR-Spektren der in KBr vermessenen Substanzen im Bereich von $800 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ zum Teil Germoxan- bzw. Stannoxan-Banden (Ge-O-Ge- bzw. Sn-O-Sn-Schwingungen) aufweisen. Diese beruhen auf einer minimalen hydrolytischen Zersetzung, die entweder bei der präparativen Aufarbeitung oder bei der Herstellung der KBr-Preßlinge auftreten kann.

Die IR-Spektren von einigen Komplexen zeigen außerdem im Bereich von $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ C-H-Absorptionsbanden, welche auf Adduktbildung mit dem Lösungsmittel THF hinweisen; für diese Tatsache sprechen auch die Analysen.

Tab. 1 ν (C-O)- und ν (SnCl₂)- bzw. ν (GeCl₂)-Valenzschwingungen
der Verbindungen M(CO)₅SnX₂ (M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J)
bzw. M(CO)₅GeCl₂ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	ν (C-O)		ν (MCl ₂)	Phase
Cr(CO) ₅ SnCl ₂ •THF	2063 m	(A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1982 sch	(A ₁)		
	1958 sst	] (F)		
	1945 sch			
			348 m	Nujol-Susp.
			320 m	
Cr(CO) ₅ SnBr ₂ •THF	2065 m	(A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1984 st	(A ₁)		
	1968 sst	] (E)		
	1948 sch			
Cr(CO) ₅ SnJ ₂	2062 m	(A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1984 st	(A ₁)		
	1945 st, b	(E)		
Cr(CO) ₅ GeCl ₂	2059 m	(A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	2010 sch	(A ₁)		
	1938 sst, b	(E)		
			375 s	Nujol-Susp.
			316 m	
			305 m	
Mo(CO) ₅ SnCl ₂	2080 s-m	(A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1986 sst	(A ₁)		
	1958 sch, s, b	(F)		
			370 m	Nujol-Susp.

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{MCl}_2)$	Phase
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2$ a)	2080 s-m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1983 m-st (A ₁)		
	1952 sst (E)		
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2$ •THF	2080 m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1985 m-st (A ₁)		
	1950 sst (E)		
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$	2078 m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	2033 m (A ₁)		
	1953 sst (E)		
		380 m	Nujol-Susp.
$\text{W}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2$	2075 m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1975 sch (A ₁)		
	1950 sst (E)		
		379 m	Nujol-Susp.
$\text{W}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2$	2077 m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1960 st (A ₁)		
	1937 sst (E)		
$\text{W}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2$ •THF	2075 s-m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1980 st (A ₁)		
	1938 sch, b (E)		
$\text{W}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ •THF	2078 m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	2028 m (A ₁)		
	1945 sst (E)		
		388 m	Nujol-Susp.

a) Diese Verbindung hat sich in Lösung zersetzt.

Die IR-Spektren der in CH_3CN -Lösung vermessenen Anionen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. $[\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) können im Bereich endständiger C-O-Valenzschwingungen den von Behrens und Burkon¹¹⁾ bzw. Ruff¹⁰⁾ gemessenen Daten für die gleichen Verbindungen völlig an die Seite gestellt werden (vgl. Tab. 2). Durch die pyramidale MX_3 -Anordnung wird die C_{4v} -Symmetrie des gesamten Anions erniedrigt. Dies hat zur Folge, daß die bei strenger C_{4v} -Symmetrie IR-verbotene B_1 -Schwingung jetzt aktiv wird. Allerdings läßt sie sich nur in einigen Fällen exakt zuordnen. Wegen der großen Halbwertsbreite der E-Schwingung (die Verbindungen lösen sich nur in polaren Medien wie CH_3CN oder CH_2Cl_2) wird die längerwellige Absorption der A_1 -Schwingung vor allem bei den Chrom-, z.T. aber auch bei den anderen Komplexen verdeckt.

Die IR-Spektren der in CH_3CN -Lösung vermessenen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$ und $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnBr}_3]^-$ zeigen im 5μ -Bereich bei etwa 1845 cm^{-1} eine zusätzliche, nicht erwartete Absorption, die möglicherweise auf eine Zersetzung der Verbindungen hindeutet. Registriert man nämlich das KBr-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnBr}_3]^-$ im gleichen Bereich, so tritt diese Bande nicht auf.

Im Vergleich zu den Neutralkomplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. $\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sind die C-O-Valenzschwingungen der Anionen ganz allgemein langwellig verschoben. Außerdem nimmt die π -Acceptorfähigkeit der MX_3 -Reste ab, was sich aus der gegenüber den Neutralkomplexen

längerwelligen Lage der Absorption der zu MX_3 transständigen C-O-Valenzschwingung der Rasse A_1 ergibt.

In Tab. 2 sind außerdem die sehr charakteristischen MX_3 -Valenzschwingungen mit aufgenommen. Infolge der lokalen C_{3v} -Symmetrie treten erwartungsgemäß 2 $\nu(\text{MX}_3)$ der Rassen $A_1 + E$ auf. Schwierigkeiten in der Zuordnung ergeben sich lediglich bei $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$ und $[\text{W}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$. Die Sn-Br- bzw. Sn-J-Valenzschwingungen konnten nicht festgelegt werden, da das verwendete IR7-Spektralphotometer nur bis 200 cm^{-1} registriert.

Tab. 2 $\nu(\text{C-O})$ - und $\nu(\text{MCl}_3)$ -Valenzschwingungen der Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. $[\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{MCl}_3)$	Phase
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$	2060 s-m (A_1)		Lsg./ CH_3CN
	1946 sst (E)		
	verdeckt (A_1)		
		327 m (A_1)	Nujol-Susp.
		290 m-st (E)	
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnBr}_3]^-$	2061 m (A_1)		Lsg./ CH_3CN
	1937 sst (E)		
	verdeckt (A_1)		
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnJ}_3]^-$	2065 m (A_1)		Lsg./ CH_3CN
	1946 sst (E)		
	verdeckt (A_1)		
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$	2070 s (A_1)		Lsg./ CH_3CN
	1938 sst (E)		
	verdeckt (A_1)		
		305 ss (?)	Nujol-Susp.
$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$	2076 m (A_1)		Lsg./ CH_3CN
	1951 sst (E)		
	1918 sch (A_1)		
	1845 (Zers.)		
		426 s-m (A_1)	Nujol-Susp.
		200 m (E)	

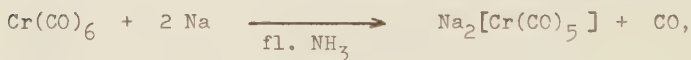
Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{MCl}_3)$	Phase
$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnBr}_3]^-$	2075 m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	2023 m (B ₁)		
	1950 sst (E)		
	1848 (Zers.) ^{x)}		
	2080 m (A ₁)		fest/KBr
	2027 sch (B ₁)		
	1935 sst, b (E)		
	verdeckt (A ₁)		
$[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$	2073 s-m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1952 sst (E)		
	verdeckt (A ₁)		
		363 m (A ₁) 316 m-st (E)	Nujol-Susp.
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$	2075 s-m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1948 sst (E)		
	verdeckt (A ₁)		
		331 m (A ₁) 292 m-st (E)	Nujol-Susp.
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{SnJ}_3]^-$	2078 s-m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	1927 sst (E)		
	1860 m (A ₁)		
$[\text{W}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$	2075 s-m (A ₁)		Lsg./CH ₃ CN
	2022 m (B ₁)		
	1943 sst (E)		
	1885 sch (A ₁)		
		386 m (E)	Nujol-Susp.

II) Darstellung und Eigenschaften des Pentacarbonyl-chromat(-II)-
Anions, neuer heterogener Dimetallat-Anionen sowie des
 $[(OC)_5Cr-Hg-Cr(CO)_5]^{2-}$

1) Darstellung und Eigenschaften des Pentacarbonyl-chromat(-II)-
Anions

In einer Reihe von Untersuchungen konnte gezeigt werden¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾, daß ein- und mehrkernige Metallcarbonyle durch Lösungen von Alkali- und Erdalkalimetallen in flüssigem NH_3 zu einkernigen Carbonylm Metallaten reduziert werden. Auf diesem Wege lassen sich die Carbonyle des Eisens ($Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$) und des Kobalts ($Co_2(CO)_8$ und $Co_4(CO)_{12}$) leicht in die $[Fe(CO)_4]^{2-}$ bzw. $[Co(CO)_4]^-$ -Anionen überführen. Auch das $Cr(CO)_6$ wird auf diesem Wege im Ammonosystem zum Pentacarbonyl-chromat(-II) reduziert:



wobei das eliminierte CO größtenteils als Natriumacetylen-didiolat, $NaOC\equiv CONa$, gebunden wird.

Andere Autoren¹⁶⁾ beschreiben die Darstellung des $[Cr(CO)_5]^{2-}$ -Anions durch Einwirkung von Natriumamalgam auf $Cr(CO)_6$ in diglyme.

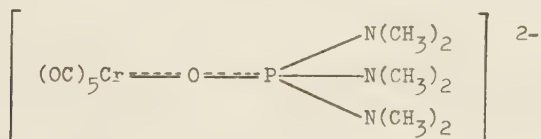
13) H.Behrens und R.Weber, Z.anorg.allg.Chem. 291, 122 (1957).

14) H.Behrens und R.Weber, Z.anorg.allg.Chem. 281, 190 (1955).

15) H.Behrens und F.Lohöfer, Z.Naturforschg. 8b, 691 (1953).

16) H.W.Podall, H.R.Frost und H.Shapiro, J.Amer.chem.Soc. 83, 2057 (1961).

Diese Versuchsergebnisse wurden jedoch durch Untersuchungen von Kaska¹⁷⁾ widerlegt, durch die gezeigt werden konnte, daß bei der Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Natriumamalgam in THF eine Reduktion zum $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ erfolgt, in dem das Metall nur die Oxydationsstufe -I einnimmt. Spektroskopische Befunde in dieser Arbeit deuten aber darauf hin, daß bei der Reduktion von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ in Tris(dimethylamino)-phosphinoxid (HMPT) mit Natrium offenbar teilweise auch das einkernige Anion $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ in Form einer Anlagerungsverbindung mit HMPT gebildet wird, in der das HMPT Elektronen vom extrem stark negativ aufgeladenen Chrom abzieht:



Diese Wirkung des HMPT ist durch Untersuchungen von Wayland und Drago¹⁸⁾ schon früher bestätigt worden.

Im Rahmen unserer Bemühungen, die Dekacarbonyl-dimetallate der VI. Nebengruppe auch mit verschiedenen Metallen zu erhalten, haben wir unsere früheren Versuche der Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Natrium in flüssigem NH_3 erneut aufgegriffen, um insbesondere dieses Anion auch IR-spektroskopisch zu untersuchen. Hierbei konnten die früheren analytischen Ergebnisse in vollem Umfange bestätigt werden¹³⁾.

17) W.C.Kaska, J.Amer.chem.Soc. 90, 6340 (1968).

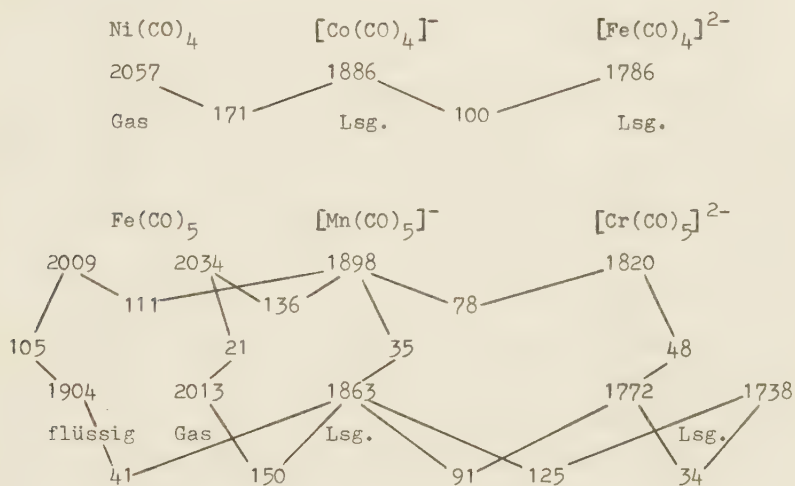
18) B.B.Wayland und P.S.Drago, J.Amer.chem.Soc. 87, 2372 (1965).

Das IR-Spektrum des einkernigen Anions $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ ist zwischen 1700 und 1850 cm^{-1} durch 3 intensive CO-Banden charakterisiert ($\nu(\text{C-O})$: 1820 sst , 1772 sst , 1738 sst , sch cm^{-1} ; Lösung: THF). Oberhalb 1850 cm^{-1} erscheinen 3 weitere Absorptionen, die auf Grund ihrer Lage und Intensität einwandfrei auf das zweikernige $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion zurückzuführen sind (vgl. Abb. 2), das selbst bei peinlichstem Ausschluß von Wasser bzw. Sauerstoff stets in kleinen Anteilen mit gebildet wird.



Abb. 2 IR-Spektrum des Anions $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ im Bereich von $1700 - 2100\text{ cm}^{-1}$ (Lösung: THF)

Vergleicht man die Banden der isoelektronischen Reihen,



so ist bereits bekannt, daß Ni(CO)_4 und die Tetracarbonylmetallate des Kobalts und Eisens alle tetraedrisch (Punktgruppe T_d) strukturiert sind. Aufgrund von Untersuchungen von Edgell und Mitarbeitern¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾, sowie von Jones und Mitarbeitern²³⁾ besitzen auch Fe(CO)_5 und $[\text{Mn(CO)}_5]^-$ die gleiche Struktur, nämlich eine trigonale Bipyramide (Punktgruppe D_{3h}). Hiervon ausgehend sollte man annehmen,

19) W.F.Edgell, J.Amer.chem.Soc. 82, 1254 (1960).

20) W.F.Edgell, C.C.Helm und R.F.Anacreon, J.Chem.Phys. 38, 2039 (1963).

21) W.F.Edgell, W.E.Wilson und R.Summitt, Spectrochim.Acta 19, 863 (1963).

22) W.F.Edgell und M.P.Dunkle, J.Phys.Chem. 68, 452 (1964).

23) L.H.Jones und P.S.McDowell, Spectrochim.Acta 20, 248 (1964).

daß auch $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ trigonal-bipyramidal aufgebaut ist (Analogieschluß). Bei dieser Annahme sind 2 C-O-Valenzschwingungen IR-aktiv, nämlich A_2'' und E' . Bei Annahme von C_{4v} -Symmetrie (tetragonale Pyramide) wären 3 CO-Banden zu erwarten ($2A_1 + E$). Die im Spektrum von $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ gefundenen Intensitäten und Frequenzdifferenzen der CO-Banden widersprechen jedoch einer C_{4v} -Symmetrie. Daß die 3 sehr intensiven Absorptionen tatsächlich zum einkernigen $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion gehören, wurde durch mehrmalige IR-Aufnahmen einer Probe in Abhängigkeit von der Zeit bewiesen. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, nehmen die Intensitäten der 3 für das einkernige $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion zugeordneten CO-Banden zu Gunsten der für das zweikernige $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion charakteristischen C-O-Absorptionen ($\nu(\text{C-O})$: 2012 ss, 1921,5 m, 1899 sst, 1877 m, sch) ab. Zum Vergleich ist in Abb. 4 das Spektrum des reinen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ gezeigt.

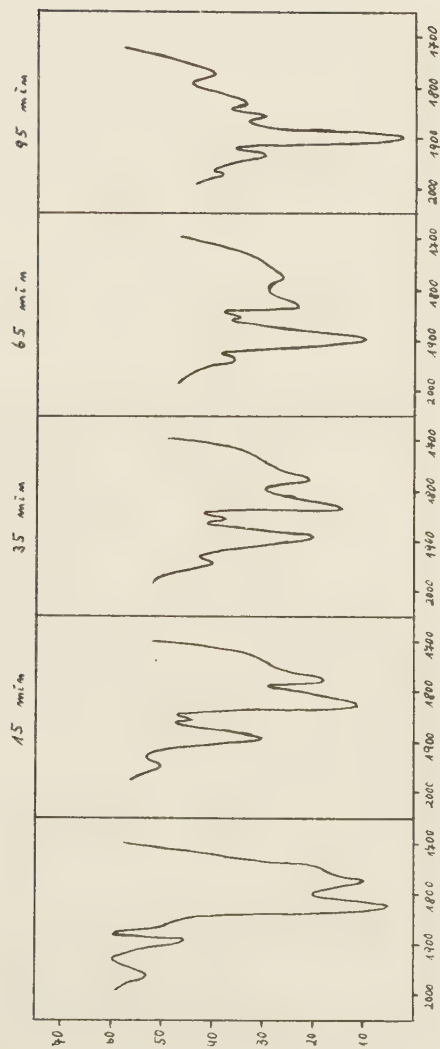


Abb. 3 Zeitabhängige IR-Aufnahme des $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anions im Bereich von 1700 - 2000 cm^{-1} (Lösung: THF)

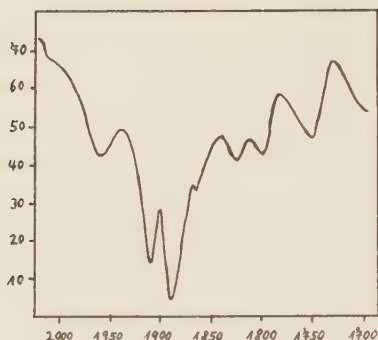


Abb. 4 IR-Spektrum des Anions $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ im Bereich von $1700 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ (Lösung: THF)

Für die vorgeschlagene Zuordnung sprechen nicht nur die Lage der C-O-Absorptionsbanden (vgl. $\nu(\text{C-O})$ -Banden der isoelektronischen Reihen), sondern auch die entsprechenden Frequenzdifferenzen der Banden zwischen den und innerhalb der einzelnen isoelektronischen Verbindungen. Die längerwelligen CO-Banden bei $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ werden in der Literatur den entarteten E' -Valenzschwingungen zugeordnet. Möglicherweise handelt es sich im Falle der beiden Banden bei 1772 und 1738 cm^{-1} von $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ um eine Aufspaltung der E' -C-O-Valenzschwingung. Dies wäre jedenfalls denkbar, da Wechselwirkungen zwischen dem polaren Lösungsmittel THF und dem $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion nicht auszuschließen sind.

Ob die Bildung des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anions in der THF-Lösung auf äußere, allerdings fast vollständig auszuschließende, Einwirkungen von Sauerstoff bzw. Wasser oder eventuell auf die sicherlich sehr geringe C-H-Acidität des Lösungsmittels

gegenüber der starken Base $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ zurückzuführen ist, läßt sich naturgemäß nicht entscheiden. Im Gegensatz zu früheren Annahmen²⁴⁾ steht heute fest, daß auch die Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Nabipy nicht ausschließlich zum zweikernigen $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ führt. Vielmehr wird stets - wenn auch nur in einigen Prozenten - ebenfalls $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ gebildet. Damit lassen sich die früher nur schwer zu interpretierenden IR-Spektren von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ bei Verwendung von THF als Lösungsmittel zwanglos dahingehend erklären, daß die langwelligen Absorptionen im Bereich von $1830 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ bereits dem einkernigen $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ zuzuordnen sind. Daß diese Banden bei Vermessung der Anionen in CH_3CN nicht auftreten, ist sicherlich auf eine Oxydation des einkernigen $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anions durch Wasser gemäß²⁵⁾,



in dem genannten Lösungsmittel zurückzuführen, das sich bekanntlich wesentlich schwieriger trocknen läßt als THF. Diese Reaktionen mit Wasser wurden bereits früher quantitativ untersucht, wobei nachgewiesen werden konnte²⁶⁾, daß hierbei

24) E.Lindner, H.Behrens und S.Birkle, J.Organometal.Chem. 15, 165 (1968).

25) H.Behrens und W.Haag, Chem.Ber. 94, 312 (1961).

26) H.Behrens und W.Klek, Z.anorg.allg.Chem. 292, 151 (1957).

genau 1/2 Mol H_2 / Mol $Na_2[Cr(CO)_5]$ freigesetzt wird, was dem Übergang von Cr(-II) zu Cr(-I) entspricht. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß bei den Umsetzungen von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit Wasser bei gleichzeitiger Anwesenheit von ein- oder mehrzähligen N- oder P-Liganden²⁶⁾²⁷⁾ die Oxydation unter Eliminierung von 1 Mol H_2 / Mol $Na_2[Cr(CO)_5]$ zum Cr(0) weitergeht:



2) Umsetzung von $[Cr(CO)_5]^{2-}$ mit $M(CO)_6$ (M = Mo, W)
bzw. $Fe_2(CO)_9$

Ein weiterer chemischer Beweis für die Existenz des Penta-carbonyl-chromats(-II) konnte nun durch die Umsetzungen mit $Mo(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ erbracht werden, die zur Bildung der zweikernigen, anionischen Komplexe $[(OC)_5Cr-Mo(CO)_5]^{2-}$ und $[(OC)_5Cr-W(CO)_5]^{2-}$ mit verschiedenen Metallen führen. Es empfiehlt sich, diese Reaktionen in der Weise durchzuführen, daß man zunächst die Lösungen von $M(CO)_6$ (M = Mo, W) in THF photochemisch zu $M(CO)_5THF$ ⁶⁾ umsetzt und anschließend eine äquimolare Lösung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ hinzugibt:

27) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem. 300, 51 (1959).



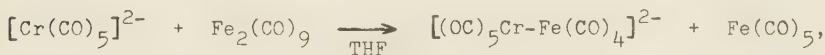
(M = Mo, W)

Die gelben, extrem luftempfindlichen Verbindungen

$\text{Na}_2[\text{CrMo}(\text{CO})_{10}]$ bzw. $\text{Na}_2[\text{CrW}(\text{CO})_{10}]$ sind in polaren Lösungsmitteln gut löslich und erweisen sich in THF als 2:1-Elektrolyte.

Das $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{W}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion ist isoelektronisch mit dem $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Fe}(\text{CO})_5]^{-}$ -Anion, das sich nach Anders und Graham²⁸⁾ aus $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in diglyme bei hohen Temperaturen bildet.

Weiterhin wurde versucht, $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ auch mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF umzusetzen, wobei in glatter Reaktion gemäß,



unter gleichzeitiger Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ das zweikernige, tiefrote, äußerst luftempfindliche und in allen polaren Lösungsmitteln lösliche Anion $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ mit einer Cr-Fe-Bindung entsteht, das sich in THF als 2:1-Elektrolyt erweist und mit dem von Ruff²⁹⁾ aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellten Anion $[(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^{-}$ mit einer Mn-Fe-Bindung isoelektronisch ist.

28) U. Anders und W.A.G. Graham, J.Amer.chem.Soc. 89, 539 (1967).

29) J.K. Ruff, Inorg.Chem. 7, 1818 (1968).

Diskussion der IR-Spektren

In erster Näherung lassen sich die Spektren der beiden Anionen $[(OC)_5Cr-Mo(CO)_5]^{2-}$ und $[(OC)_5Cr-W(CO)_5]^{2-}$ aus zwei Teilbereichen zusammensetzen (Methode der lokalen Symmetrie). Sie sind im Bereich endständiger CO-Gruppen aus den beiden Molekülresten $Cr(CO)_5$ und $Mo(CO)_5$ bzw. $W(CO)_5$ zusammengesetzt. Infolge der unterschiedlichen Massen von Chrom und Molybdän einerseits und Chrom und Wolfram andererseits ist keine starke Kopplung zu erwarten, so daß die Spektren im genannten Bereich tatsächlich durch Überlagerung der $Cr(CO)_5^-$, $Mo(CO)_5^-$ bzw. $W(CO)_5^-$ -Reste zustande kommen. So entspricht z.B. die Bande bei etwa 1790 cm^{-1} (vgl. Tab. 3) der B_2 -Schwingung und die sehr starke Absorption um 1895 cm^{-1} der E_1 -Schwingung der jeweiligen homogenen Anionen. Während die Bande bei 1920 cm^{-1} sicherlich auf die $Cr(CO)_5$ -Gruppe zurückzuführen ist²⁴⁾, gehört der Peak bei etwa 1945 cm^{-1} dem $Mo(CO)_5$ - bzw. $W(CO)_5$ -Rest an. Die bei circa 1980 cm^{-1} auftretende Bande mittlerer Intensität wurde auch schon bei den 3 Dekacarbonyl-dimetallat-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs aufgefunden; hier sowie bei der schwachen Bande bei 2040 cm^{-1} handelt es sich vermutlich um IR-verbotene Schwingungen.

Daß keine Gemische aus den Dekacarbonyl-dichromat-, Dekacarbonyl-dimolybdat- bzw. Dekacarbonyl-diwolfram-Anionen vorliegen, läßt sich den UV-Absorptionsspektren entnehmen. Von $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ über $[W_2(CO)_{10}]^{2-}$ zu $[(OC)_5Cr-W(CO)_5]^{2-}$ ist eindeutig eine kurzweilige Verschiebung der Bande im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums zu beobachten. Die

heterogene Zweikernstruktur dürfte damit gesichert sein:

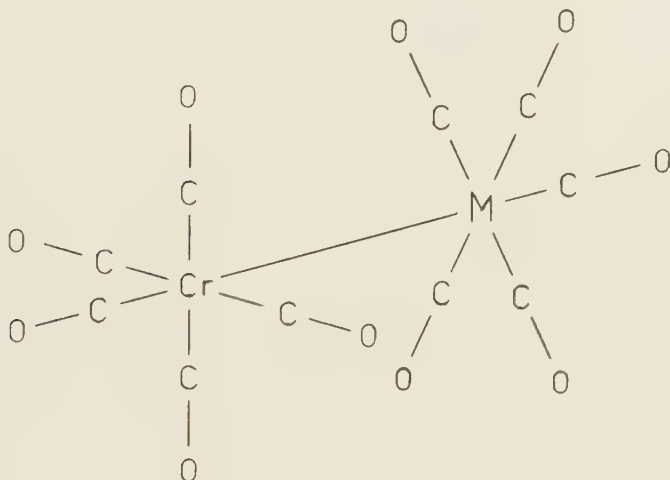


Abb. 5 Strukturmodell für die Anionen $[(OC)_5Cr-M(CO)_5]^{2-}$
(M = Mo, W)

Ähnliches läßt sich nun auch bei dem Spektrum des Anions $[(OC)_5Cr-Fe(CO)_4]^{2-}$ feststellen. Auch dieses kann aus zwei Teilbereichen zusammengesetzt werden. Während für das Chrom aller Erfahrung nach eine pseudooktaedrische Umgebung (C_{4v} -Symmetrie) in Frage kommt, dürfte das Eisen eine trigonal-bipyramidale Umgebung besitzen (C_{3v} -Symmetrie). Bei dieser Annahme sollten im Bereich endständiger CO-Gruppen sowohl für den $Cr(CO)_5$ - als auch für den $Fe(CO)_4$ -Rest je drei (also

insgesamt 6) C-O-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $2A_1 + E$ bzw. $2A_1 + E$ IR-aktiv sein. Dieser Forderung kommt das IR-Spektrum am nächsten. Die für den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest zu erwartenden Absorptionen sind auf Grund des schon bekannten Spektrums von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ leicht zu erkennen (vgl. Tab. 3). Wenn im Spektrum tatsächlich 8 Absorptionen auftreten, so ist das zweifelsohne darauf zurückzuführen, daß die Gesamtsymmetrie des Anions natürlich geringer ist, so daß zusätzliche, bei Annahme von Lokalsymmetrie eigentlich IR-verbotene Banden auftreten. Auf Grund der ähnlichen Massen von Eisen und Chrom ist eine Kopplung beider Systeme recht wahrscheinlich. Insgesamt läßt sich das IR-Spektrum mit folgendem Strukturmodell in Einklang bringen:

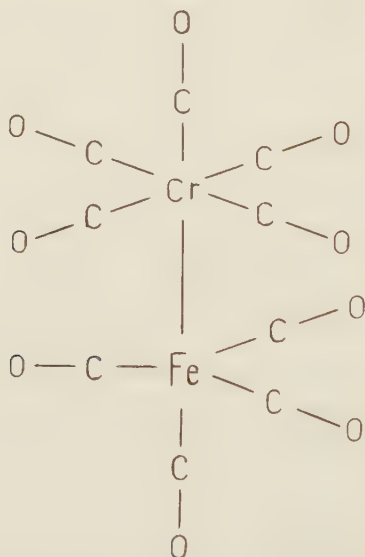


Abb. 6 Strukturmodell des Anions $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$

Tab. 3 $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der 3 Anionen $[(\text{OC})_5\text{Cr-Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$,
 $[(\text{OC})_5\text{Cr-W}(\text{CO})_5]^{2-}$ und $[(\text{OC})_5\text{Cr-Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ (Lösung: CH_3CN)

Verbindung	$[(\text{OC})_5\text{Cr-Mo}(\text{CO})_5]^{2-}$	$[(\text{OC})_5\text{Cr-W}(\text{CO})_5]^{2-}$	$[(\text{OC})_5\text{Cr-Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
$\nu(\text{C-O})$	2038 s 1982 m 1946 st 1922 m-st 1896 sst 1792 m	2075 s 1979 m 1944 m-st 1929 m-st 1895 sst 1794 m	2080 s 2006 m 1983 m 1950 st 1920 st 1890 st-sst 1867 sst 1795 m
	(Cr + Mo) (Mo) (Cr) (Cr + Mo) (Cr + Mo)	(Cr + W) (W) (Cr) (Cr + W) (Cr + W)	(Fe) (Cr) (Fe) (Cr) (Cr) (Fe) (Fe) (Cr)

3) Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit Quecksilber

Die Finschiebung von Metallen der II. Nebengruppe in die Metall-Metall-Bindung der zweikernigen Metallcarbonyle $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sind in verschiedenen Arbeitskreisen untersucht worden. So haben Burlitch³⁰⁾ bzw. Hieber und Schropp³¹⁾ durch Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Zn, Cd und Hg die Komplexe $\text{Zn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, $\text{Cd}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ dargestellt, in denen nach spektroskopischen Untersuchungen von Adams und Mitarbeitern³²⁾ lineare Mn-M-Mn-Bindungen (M = Zn, Cd, Hg) vorliegen. Solche linearen Verknüpfungen³³⁾ sind auch für die entsprechenden Kobaltverbindungen $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Cd}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ charakteristisch, die bereits vor 30 Jahren von Hieber und Teller³⁴⁾ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und den Metallen der II. Nebengruppe erhalten werden konnten.

Auf Grund IR-spektroskopischer bzw. röntgenographischer Untersuchungen von Lindner, Behrens und Birkle²⁴⁾ bzw. von Handy, Ruff und Dahl³⁵⁾ liegt im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion die gleiche Struktur wie im isoelektronischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ vor.

30) J.M.Burlitch, Chem.Comm. 1968, 887.

31) W.Hieber und W.Schropp, Chem.Ber. 93, 455 (1960).

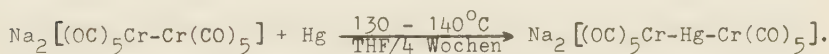
32) D.M.Adams, J.B.Cornell, J.L.Dawes und R.D.W.Kemmitt,
Inorg.nuclear Chem.Letters 3, 437 (1967).

33) H.Stammreich, K.Kawai, O.Sala und P.Krumholz, J.chem.Physics
35, 2175 (1961).

34) W.Hieber und U.Teller, Z.anorg.allg.Chem. 249, 43 (1942).

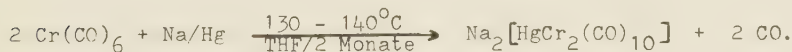
35) L.B.Handy, J.K.Ruff und L.F.Dahl, J.Amer.chem.Soc.
92, 7312 (1970).

Deshalb lag es nahe, zu versuchen, in die Cr-Cr-Bindung dieses Anions ebenfalls die Metalle der II. Nebengruppe einzuschieben. Während die Reaktionen mit Zn bzw. Cd bisher zu keinen Ergebnissen führten, erhält man bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Quecksilber in THF nach vierwöchiger Reaktionszeit bei 130 - 140°C die äußerst luftempfindliche, in allen polaren Solventien lösliche, hellgelbe Verbindung $\text{Na}_2\{\text{Hg}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\}$:



Auf Grund analytischer, IR- und Ramanspektroskopischer Befunde läßt sich für das $\{\text{Hg}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\}^{2-}$ -Anion, das mit dem Neutralkomplex $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Hg}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ isoelektronisch ist, eine D_{4d} - (D_{4h})-Struktur mit einer linearen Cr-Hg-Cr-Bindung ableiten.

Weiterhin gelang es, $\text{Na}_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$ auch unmittelbar aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Umsetzung mit Natriumamalgam in THF bei 130 - 140°C und einer Reaktionszeit von ca. 2 Monaten darzustellen:



Der Primärschritt dieser Reaktion besteht wohl sicher in einer Reduktion des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zum $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, das dann mit dem überschüssigen Hg zu dem $\text{Na}_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$ weiterreagiert.

Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Auf Grund der IR- und Raman-Spektren läßt sich für das zweikernige, Hg-verbrückte $\{\text{Hg}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\}^{2-}$ -Anion D_{4h} - (D_{4h})-Symmetrie mit einer linearen Cr-Hg-Cr-Bindung ableiten. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich endständiger CO-Gruppen drei scharfe Absorptionen bei 1946 m-st (B_2), 1870 sst (E_1) und 1835 m-st (B_2) (in cm^{-1} ; Lösung: CH_3CN). Während die beiden B_2 -Schwingungen im Vergleich zum zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion zwischen 30 und 40 Wellenzahlen nach höheren Frequenzen verschoben sind, absorbiert die E_1 -Schwingung um 20 cm^{-1} längerwellig.

Der symmetrischen Cr-Hg-Cr-Valenzschwingung wird die intensive Raman-Bande bei 155 cm^{-1} zugeschrieben (vgl. γ_s Mn-Hg-Mn: 167 cm^{-1})³²⁾. Daß es sich hierbei tatsächlich um eine A_1 -Schwingung handelt, ergab sich aus Messungen des Polarisationsgrades. Die zunächst überraschend erscheinende kurzwellige Lage dieser Frequenz wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der symmetrischen Streckschwingung nur die beiden Cr-Atome gegen das Quecksilber schwingen (lineare Cr-Hg-Cr-Bindung). Eine gewinkelte Cr-Hg-Cr-Bindung kann ausgeschlossen werden, da hierbei im 5μ -Bereich auf jeden Fall mehr als 3 CO-Banden auftreten müßten³⁶⁾³⁷⁾.

36) H.Behrens, E.Lindner und S.Birkle, Z.anorg.allg.Chem. 369, 131 (1969).

37) J.K.Ruff und R.B.King, Inorg.Chem. 8, 180 (1969).

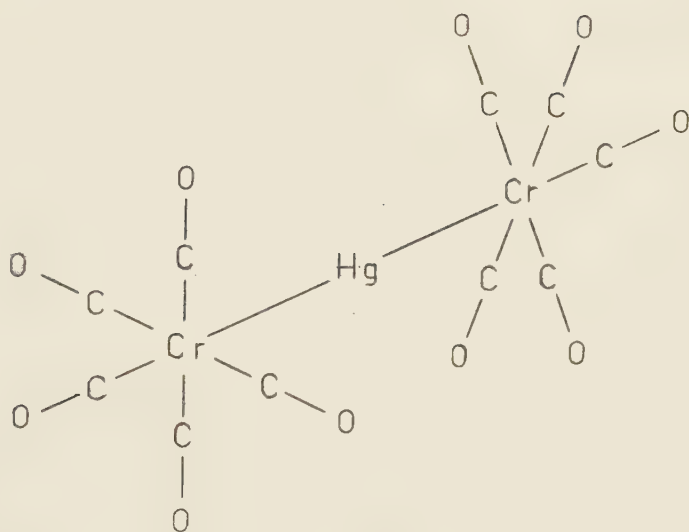
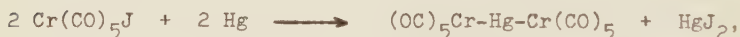


Abb. 7 Strukturmodell für das Anion $[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$

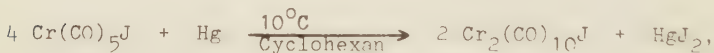
4) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ mit Quecksilber

Vor einiger Zeit konnten von Behrens und Mitarbeitern³⁸⁾³⁹⁾ die beiden paramagnetischen, thermisch relativ instabilen Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ dargestellt und charakterisiert werden. Man erhält diese Verbindungen bei der Oxydation von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit elementarem Jod, wobei als Oxydationsprodukte nacheinander $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$, $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ entstehen.

Nachdem die Einschlebung von Hg in die Cr-Cr-Bindung des $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ erfolgreich verläuft, schien es von Interesse, festzustellen, ob speziell $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ oder $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ bei gleichzeitiger Bildung von Hg_2J_2 bzw. HgJ_2 ebenfalls zur Bildung von Hg-verbrückten Komplexen z.B. gemäß,



befähigt sind. Im Falle des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ zeigt sich jedoch, daß schon nach kurzer Zeit das mit dunkelgrüner Farbe lösliche $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ gemäß,



gebildet wird, d.h., daß keinerlei Anhaltspunkte für die

38) H. Behrens und H. Sizlsperger, Z.Naturforsch. 16b, 349 (1961).

39) H. Behrens und E. Schwab, Z.Naturforsch. 12b, 768 (1961).

Bildung eines Hg-verbrückten Neutralkomplexes der Zusammensetzung $\text{Hg}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ vorliegen.

Wie bei der Reaktion des einkernigen Neutralkomplexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit Hg, erfolgt auch beim $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ -Anion bei 80°C und fünfstündiger Reaktionszeit in THF gemäß,



Bildung des J-verbrückten $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ -Anions. Bemerkenswerterweise findet die obige Reaktion ohne Zusatz von Hg nicht statt.

III) Darstellung und Eigenschaften neuer Λ -Jodo- bzw.
 Λ -Thiocyanato-bis [pentacarbonyl-metallate(O)] der
VI. Nebengruppe mit heterogenen Metallen

Während Behrens und Mitarbeiter³⁸⁾⁴⁰⁾ vor einiger Zeit eine Reihe von paramagnetischen Halogeno- und Pseudohalogeno-pentacarbonyl-chrom(+I)-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$) beschrieben haben, berichteten mehrere Autoren⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾⁸⁾⁹⁾ über die auf verschiedenen präparativen Wegen zugänglichen diamagnetischen, anionischen Chrom(O)-Komplexe $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$), die sich vom $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Ersatz einer CO-Gruppe durch X^- ableiten.

Außerdem konnten auch die beiden Neutralkomplexe $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ bzw. $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}$ sowie die ebenfalls zweikernigen Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$)⁹⁾⁴⁵⁾³⁹⁾⁴⁶⁾ dargestellt

40) H.Behrens und D.Herrmann, Z.Naturforschg. 21b, 1236 (1966).

41) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem. 306, 94 (1960).

42) E.O.Fischer und K.Öfele, Chem.Ber. 93, 1156 (1960).

43) E.W.Abel, I.S.Butler und J.G.Reid, J.chem.Soc. (London) 1963, 2068.

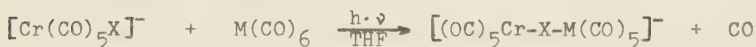
44) A.Wojcicki und M.F.Farona, J.inorg.nuclear Chem. 26, 2289 (1964).

45) H.Behrens, E.Schwab und D.Herrmann, Z.Naturforschg. 21b, 590 (1966).

46) H.Behrens und D.Herrmann, Z.Naturforschg. 21b, 1234 (1966).

werden, die unter dem Gesichtspunkt der Substitution eines CO-Moleküls durch X^- als Derivate des bisher noch unbekannten $Cr_2(CO)_{11}$ aufgefaßt werden können. Diese zweikernigen Typen sind dadurch charakterisiert, daß sich die Halogenatome bzw. die Pseudohalogengruppen in Brückenstellung zwischen den beiden Metallatomen befinden.

Nachdem in unserem Arbeitskreis erstmalig durch Oxydation von $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ mit überschüssigem Fe^{3+} bei Gegenwart von SCN^- das $Cr_2(CO)_{10}SCN$ und aus diesem durch Reduktion mit Natriumamalgam das μ -Thiocyanato-bis[pentacarbonyl-chromat(O)]-Anion $[Cr_2(CO)_{10}SCN]^-$ erhalten werden konnte, war die Frage von Interesse, wie weit es möglich ist, J- bzw. SCN-verbrückte Anionen auch mit heterogenen Metallen der VI. Nebengruppe darzustellen. Es wurde daher versucht, solche Verbindungen photochemisch gemäß,



(M = Mo, W; X = J, SCN)



(X = J, SCN)

zu synthetisieren. Setzt man eine Lösung von $[Cr(CO)_5X]^-$ (X = J, SCN) mit $Mo(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ oder eine Lösung von $[W(CO)_5X]^-$ (X = J, SCN) mit $Mo(CO)_6$ in siedendem THF unter UV-Bestrahlung jeweils im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man nach 6-8stündiger Reaktionszeit die J- bzw. SCN-verbrückten

Anionen $[\text{CrMo}(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$, $[\text{CrW}(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$, $[\text{CrMo}(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$,
 $[\text{CrW}(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$, $[\text{WMo}(\text{CO})_{10}\text{J}]^-$ und $[\text{WMo}(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$.

Während die ersten 5 Komplexe als $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ -Salze anfallen, konnte das Anion $[\text{WMo}(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$ nur als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{WMo}(\text{CO})_{10}\text{SCN}]_2$ charakterisiert werden^{a)}. Die neuen, nicht besonders luft-empfindlichen Verbindungen sind in allen polaren Solventien löslich, nicht dagegen in unpolaren Lösungsmitteln und in Wasser. Leitfähigkeitsmessungen in THF weisen bei den NR_4 -Salzen auf einen 1:1- und beim $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{WMo}(\text{CO})_{10}\text{SCN}]_2$ auf einen 1:2-Elektrolyten hin. Nach analytischen und IR-spektroskopischen Befunden besitzen die Anionen $[\text{CrM}(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) bzw. $[\text{WMo}(\text{CO})_{10}\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) die gleiche doppelt-oktaedrische Struktur wie das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^-$ -Anion. Da die Darstellung der SCN-verbrückten Verbindungen von den Isothiocyanat-Komplexen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}]^-$ bzw. $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCS}]^-$ ausgeht, ist anzunehmen, daß die Metall-Stickstoff-Bindungen erhalten bleiben, so daß einerseits Cr-NCS-Mo- bzw Cr-NCS-W- und andererseits W-NCS-Mo-Verknüpfungen vorliegen.

a) Nach Abschluß dieser Untersuchungen erschien von J.K. Ruff in Inorg.Chem. 7, 1821 (1968) eine Arbeit, in der über die Darstellung der Jodverbrückten Anionen aus $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ auf photochemischem Wege berichtet wird.

Diskussion der IR- und Raman-Spektren

Auf Grund der Lage, Intensität und der Anzahl der Banden in den IR- und Raman-Spektren der zweikernigen, verbrückten, gemischten Dekacarbonyl-dimetallate der Zusammensetzung $[(OC)_5Cr-X-M(CO)_5]^-$ (M = Mo, W; X = J, SCN) bzw. $[(OC)_5W-X-Mo(CO)_5]^-$ (X = J, SCN) kann eindeutig auf eine gewinkelte M-X-M'-Bindung geschlossen werden. Die gewinkelte Anordnung in solchen Verbindungstypen wurde auch schon in einer früheren Arbeit von Lindner und Behrens¹²⁾ diskutiert und konnte inzwischen an Hand einer Reihe neu dargestellter, verbrückter, schwefelhaltiger CO-Komplexe des Chroms bestätigt werden³⁶⁾.

In die Tab. 4 sind außerdem soweit möglich die M-C-O-Deformations- und die M-C-Valenzschwingungen der einzelnen Verbindungen miteinander verglichen.

In den Raman-Spektren der Cr-J-Mo- bzw. Cr-J-W-Verbindungen treten bei 205 bzw. 206 cm^{-1} intensive, polarisierte Banden auf, die wahrscheinlich den Cr-J-Valenzschwingungen zugeschrieben werden können.

Tab. 4 IR- und Raman-Frequenzen der zweikernigen Anionen
des Typs $[(OC)_5Cr-X-M(CO)_5]^-$ (M = Mo, W; X = J, SCN)
bzw. $[(OC)_5W-X-Mo(CO)_5]^-$ (X = J, SCN)

Verbindung	$\nu(C-O)$		$\delta(M-C-O)$	$\nu(M-C)$	$\nu(Cr-J)$	Phase
Cr-J-Mo	2057 ss	IR	661 st	455 s		Lsg./CH ₂ Cl ₂
	1987 m		612 s	$\nu(Cr-C)$		
	1932 sst		598 m	366 s		
	1873 m		546 ss	$\nu(Mo-C)$		
	1968 s	R		205 m	fest/KBr	
	1794 m					
	1743 sst					
Cr-J-W	2064 s, sch	IR	660 st	452 s		Lsg./CH ₂ Cl ₂
	2056 s		599 s	$\nu(Cr-C)$		
	1979 m, sch		588 s	374 s		
	1943 sst		$\nu(W-C)$			
	1927 sst					
	1874 st					
	1794 m	R		206 m	fest/KBr	
	1743 st					
Cr-NCS-Mo	2070 s	IR	668 st	448 s		Lsg./CH ₂ Cl ₂
	1985 m-st		660 st	$\nu(Cr-C)$		
	1940 sst		595 m	365 ss		
	1885 m-st		558 ss	$\nu(Cr-C)$		
			361 s			
		$\nu(Mo-C)$				
	1792 m	R			fest/KBr	
1741 st						

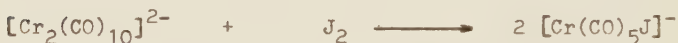
Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{M-C-O})$	$\nu(\text{M-C})$	$\nu(\text{Cr-J})$	Phase
Cr-NCS-W	2075 s, sch]	674 st	450 s		Lsg./CH ₂ Cl ₂
	2063 s	661 st	$\nu(\text{Cr-C})$		
	1982 m	600 m	418 ss		
	1948 sst	556 s	$\nu(\text{Cr-C})$		
	1940 sch		369 m		
	1884 m-st]		$\nu(\text{W-C})$		fest/KBr
	1974 sst]				
	1816 s				
	1797 m				
	1745 sst]				
W-J-Mo	2063 s]				Lsg./CH ₂ Cl ₂
	2026 s				
	1982 s-m	IR			
	1926 sst				
	1866 m]				
W-NCS-Mo	2065 s]				Lsg./CH ₂ Cl ₂
	1977 s-m				
	1925 sst	IP			
	1872 m]				

IV) Darstellung und Eigenschaften von Hydrogenselenido-
pentacarbonyl-chrom(+I) sowie von μ -Hydrogenselenido-
bis[pentacarbonyl-chromat(O)]

1) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SeO_2

Schon vor längerer Zeit haben Behrens und Mitarbeiter³⁸⁾³⁹⁾ gezeigt, daß die Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit elementarem Jod je nach verwendetem Molverhältnis im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen verlaufen,



(Molverhältnis 1:1)



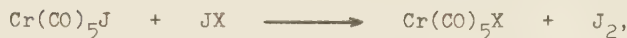
(Molverhältnis 1:1,5)



(Molverhältnis 1:2)

wobei als erstes Oxydationsprodukt das auch von Abel und Mitarbeitern⁴³⁾ dargestellte $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ auftritt. Die beiden Neutralkomplexe sind gegenüber Luftsauerstoff verhältnismäßig unempfindlich, zersetzen sich jedoch bereits bei Raumtemperatur und sind nur unterhalb -25°C stabil. Neben dem $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ konnten auch die einkernigen, tiefgefärbten,

nur unterhalb -25°C beständigen Neutralkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}$ gemäß,



(X = CN, SCN)

durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit JCN bzw. JSCN im wässrigen Medium zugänglich gemacht werden⁴⁵⁾. Auf Grund IR-spektroskopischer Befunde kann für die einkernigen Anion- und Neutral-Komplexe C_{4v} -Symmetrie angenommen werden.

Vor einiger Zeit konnte Ruff⁴⁷⁾ nachweisen, daß $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SO_2 in organischen Lösungsmitteln eine Insertion-Reaktion in der Weise eingeht, daß das SO_2 -Molekül als Brücke zwischen die beiden Chromatome eingebaut wird:



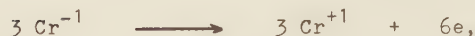
Auffallend ist hierbei, daß sich trotz des starken Reduktionsvermögens von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ keine Redoxreaktion abspielt.

Grundsätzlich anders reagiert dagegen SO_2 mit $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, wie Behrens, Lindner und Birkle³⁶⁾ zeigen konnten, wenn man die gleiche Umsetzung bei 0°C im wässrigen System durchführt. Es konnte festgestellt werden, daß hierbei das einkernige $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ entsteht, d. h., es erfolgt Oxydation des Cr(-I) zu Cr(+I) und Reduktion des SO_2 zum SH^- -Anion, das dann als

47) J.K.Ruff, Inorg.Chem. 6, 2080 (1967).

Komplexligand fungiert.

In völlig analoger Weise reagiert nun auch $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SeO_2 in wässriger Lösung bei 0°C , wobei gemäß,



ein grünschwarzer, hydrophober, wenig luftempfindlicher Niederschlag entsteht, der sich analytisch sowie IR-spektroskopisch als $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ charakterisieren läßt.

Mit der Darstellung des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ konnte die Reihe der bekannten Chrom(+I)-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{SH}$) fortgesetzt werden, sodaß von diesem Verbindungstyp erstmalig ein Komplex mit einer Cr-Se-Bindung zugänglich gemacht werden konnte. Wie die entsprechenden Neutral-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{SH}$) ist auch $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ nur unterhalb -25°C beständig. In allen polaren, aber auch in unpolaren Solventien, in denen es sich erst ab etwa 0°C löst, erfolgt schnelle Zersetzung. Aus diesem Grunde gelang es auch nicht, ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufzunehmen, da die Verbindung in der Kälte zu wenig löslich ist und bei höheren Temperaturen sofort Zersetzung eintritt. Abschließend sei noch vermerkt, daß die Darstellung der analogen Tellur-Verbindung auf diesem Wege nicht möglich war.

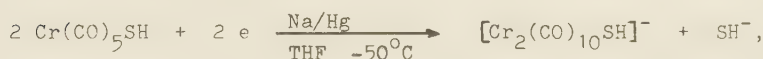
2) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ mit Natriumamalgam

Nachdem sich einerseits die Neutral-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$
($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$) mit Natriumamalgam gemäß,

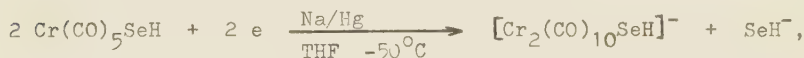


($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$)

in die Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{CN}, \text{SCN}$) überführen lassen,
andererseits bei der Reduktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ mit Natrium-
amalgam nach der Gleichung,



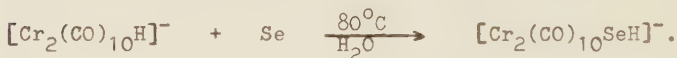
das zweikernige $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ -Anion gebildet wird³⁶⁾, war
die Frage von Interesse, ob sich $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ auf gleichem
Wege reduzieren läßt. Schüttelt man die grünschwarze Lösung
von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ in THF bei -50°C mit Natriumamalgam, so erfolgt
in kurzer Zeit eine Braunfärbung, wobei gemäß,



das μ -Hydrogenselenido-bis[pentacarbonyl-chromat(0)] gebildet
wird, das sich von dem bisher noch unbekannten $\text{Cr}_2(\text{CO})_{11}$
durch Ersatz eines CO-Moleküls durch das SeH^- -Anion ableitet.
Versetzt man die Lösung mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$, so fällt das schwer-
lösliche $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]$ aus. Auf Grund analytischer

und IR-spektroskopischer Untersuchungen ergibt sich, daß im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]^-$ -Anion eine doppelt-oktaedrische Struktur vorliegt, in der das SeH^- -Ion die beiden Chromatome in einer gewinkelten Cr-Se-Cr-Bindung verknüpft.

Bemerkenswerterweise läßt sich das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]^-$ -Anion, wenn auch nur in geringen Ausbeuten, auch auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch eine Einschiebung von elementarem Se in die Metall-Metall-Bindung des $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ im wässrigen System bei 80°C und einer Reaktionszeit von einer Stunde, darstellen:



Nach Reinigung des Reaktionsproduktes durch eine mit Zellulose gefüllte Säule erhält man eine braune Lösung, aus der sich mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{J}^-$ analysenreines $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]$ ausfällen läßt.

3) Diskussion der IR-Spektren

Das $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ zeigt ein dem $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}^{36)}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}^{12)}$ analoges Spektrum im Bereich endständiger CO-Gruppen. Da sich die Verbindung infolge ihrer außerordentlich großen Temperaturempfindlichkeit leicht zersetzt, treten mehr als 3 C-O-Banden auf (Lösung: n-Heptan). Mit Sicherheit kann die E-Schwingung bei 1990 cm^{-1} (sst) und die längerwellige A_1 -Schwingung (CO-Gruppe in trans-Stellung zum SeH-Liganden) bei 1970 cm^{-1} (m) zugeordnet werden. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ zeigt, daß nur die schwache Bande bei 2034 cm^{-1} der symmetrischen Streckschwingung der äquatorialen CO-Gruppe entsprechen kann. Allerdings zeigt das Spektrum zusätzliche Absorptionen, die sicherlich nicht auf $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ sondern auf irgendwelche Zersetzungsprodukte (bedingt durch die Temperaturempfindlichkeit) zurückzuführen sind. Das Spektrum vom $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ unterscheidet sich allerdings von demjenigen des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ insofern, als die IR-verbotene B_1 -Schwingung fehlt. Dies ist vermutlich auf die größere Masse des Selens gegenüber dem Schwefel zurückzuführen. In Analogie zum $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ sollte jedoch auch beim $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ eine gewinkelte Cr-Se-H-Bindung angenommen werden. Die Cr-C-O-Deformations- und Cr-C-Valenzschwingungen liegen im üblichen Bereich und lassen sich nach Lage und Intensität mit denjenigen des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ vergleichen ($\delta(\text{Cr-C-O})$: 668 st (E) , 621 s-m (E)). Zu erwarten: 4 Schwingungen der Rassen $A_1 + 3E$. $\nu(\text{Cr-C})$: 444 m , 410 s, sch , 360 ss . Zu erwarten: 3 Schwingungen der Rassen $2 A_1 + E$; Lösung: n-Heptan.

Das IR-Spektrum des zweikernigen Anions $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]^-$ ist demjenigen vom $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ völlig an die Seite zu stellen ($\nu(\text{C-O})$: 2044 m, 1975 sch, 1970 sst, 1876 st, in cm^{-1} , Lösung: CH_3CN). Das Auftreten von mehr als 3 C-O-Absorptionen deutet auf eine gewinkelte Cr-Se-Cr-Anordnung hin³⁶⁾. Für das $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]^-$ kommt ein dem $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^-$ analoges Strukturmodell in Frage:

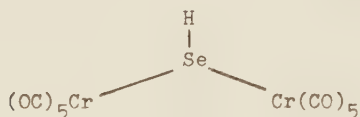


Abb. 8 Strukturmodell für das Anion $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]^-$

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsmethodik

Sämtliche Arbeiten müssen unter peinlichstem Ausschluß von Luftsauerstoff in sorgfältig gereinigter N_2 -Atmosphäre ausgeführt werden. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgt mit Hilfe einer $CrSO_4$ -Lösung, die Trocknung durch conc. H_2SO_4 , KOH und P_2O_5 .

Bei der Durchführung von Umsetzungen in flüssigem NH_3 verfährt man nach der bereits früher beschriebenen Arbeitsweise¹³⁾²⁵⁾. Als Reaktionsgefäße dienen vornehmlich dickwandige Einschlußrohre oder Schlenk-Rohre.

Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckmann IR7-Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen, die Raman-Spektren mit einem Gerät der Firma Coderg, Typ PH1.

Eventuell freigesetzte Gase (CO , H_2) pumpt man an einer Geissler-Pumpe nach Toepler ab und analysiert sie mit einem Fraktometergerät F6 der Firma Perkin-Elmer. Zur quantitativen Bestimmung wird das Gas zur Abtrennung von CO in einer ammoniakalischen $CuCl$ -Lösung absorbiert.

Die Leitfähigkeiten werden mit einem Konduktoskop Lyotest der Firma Lautenschlager, München, bzw. mit einem Gerät der Firma WTW, Modell LF 39 T, gemessen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgen osmometrisch mit einem Mechrolab Osmometer Modell 301 A.

Die magnetischen Messungen werden nach Gouy⁴⁸⁾ durchgeführt. Während die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch Mikroelementaranalyse erfolgt, werden die Werte für Natrium flammenphotometrisch ermittelt. Zur Analyse von Jod und der Metalle schließt man die Verbindungen nach Wurtzschmitt⁴⁹⁾ mit Na_2O_2 und Äthylenglykol auf. Die primär entstandenen $\text{Cr}(+\text{III})$ -Verbindungen werden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in schwach saurem Medium zu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ weiteroxydiert. Chrom und Jod werden jodometrisch titriert. Um Chrom und Jod nebeneinander bestimmen zu können, reduziert man das gebildete CrO_4^{2-} und JO_3^- mit SO_2 , oxydiert das gebildete Jodid mit Bromwasser zu Jodat, das nach der Entfernung des überschüssigen Broms mit Ameisensäure jodometrisch titriert wird. Die übrigen Halogenide werden nach Schöniger⁵⁰⁾, Schwefel nach der Methode von Bürger-Zimmermann⁵¹⁾ bestimmt. Quecksilber wird als Sulfid ausgewogen und Nickel wird mit Diacetyldioxim ermittelt. Molybdän und Wolfram werden als Oxinate, Zinn als SnO_2 und Germanium als Sulfid bzw. nach Oxydation mit HNO_3 als GeO_2 ausgewogen. Eisen schließlich wird mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ titriert und Selen als graues Selen ausgewogen.

48) W.Klemm, Magnetochemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, S. 41.

49) B.Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 27 (1950).

50) W.Schöniger, Mikrochim.Acta 1956, 869.

51) S.Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, Springer-Verlag, Wien, 1958, S. 153 - 160.

I) Über die Reaktionen der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe
mit Zinn(II)- und Germanium(II)-halogeniden

- 1) Umsetzung von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) mit SnX_2 ($X = Cl, Br, J$)
bzw. $CsGeCl_3$

Lösungsmittel: ca. 50 ml THF

Reaktionstemperatur: $65^{\circ}C$

Reaktionszeit: 6 - 8 Stunden

Die Reaktionen von $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) mit SnX_2
($X = Cl, Br, J$) bzw. $CsGeCl_3$ (vgl. Tab. 5) werden in etwa
50 ml THF unter Rühren und 6-8stündigem Bestrahlen mit
UV-Licht durchgeführt. Nach beendeter Umsetzung wird ab-
filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit
Wasser behandelt bis die Substanz ausfällt. Nach dem Trocknen
löst man in THF, filtriert ab, fällt die Verbindungen mit
Petroläther und trocknet am Hochvakuum.

Magnetismus: diamagnetisch

Tab. 5 Einwaagen und Analysenergebnisse der Verbindungen $M(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$;
 $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) bzw. $M(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Verbindung	Einwaagen		Ausbeute (%)	Analysen (%)		Mol.-Gew. gef. (osmometr. in THF)
	$M(\text{CO})_6$	SnX_2 bzw. CsGeCl_3		Ber.	Gef.	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_2 \cdot \text{THF}$ (453,787)	660 mg (3 mMol)	568 mg (3 mMol)	75	C 23,82 Cl 15,63 Cr 11,46 Sn 26,16 H 1,77	C 23,57 Cl 15,91 Cr 11,78 Sn 25,84 H 1,84	389
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnBr}_2 \cdot \text{THF}$ (542,705)	660 mg (3 mMol)	834 mg (3 mMol)	71	Br 29,45 C 19,92 Cr 9,58 H 1,48 Sn 21,87	Br 29,66 C 19,68 Cr 9,42 H 1,57 Sn 21,39	491
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnJ}_2$ (564,585)	440 mg (2 mMol)	745 mg (2 mMol)	63	C 10,64 Cr 9,21 J 44,96 Sn 21,02	C 9,98 Cr 9,49 J 45,18 Sn 20,81	579

Tab. 5. (Fortsetzung)

Verbindung	Einwaagen		Ausbeute (%)	Analysen (%)		Mol.-Gew. gef. (osmometr. in THF)
	M(CO) ₆	SnX ₂ bzw. CsGeCl ₃		Ber.	Gef.	
Cr(CO) ₅ GeCl ₂ (335,579)	660 mg (3 mMol)	935 mg (3 mMol)	80	C 17,90	C 18,26	322
				Cl 21,13	Cl 21,44	
				Cr 15,50	Cr 15,61	
				Ge 21,63	Ge 21,37	
Mo(CO) ₅ SnCl ₂ (425,619)	925 mg (3,5 mMol)	664 mg (3,5 mMol)	65	C 14,11	C 14,14	437
				Cl 16,66	Cl 16,51	
				Mo 22,54	Mo 22,93	
				Sn 27,89	Sn 27,38	
Mo(CO) ₅ SnJ ₂ • THF (680,633)	792 mg (3 mMol)	1116 mg (3 mMol)	59	C 15,88	C 15,59	625
				H 1,18	H 1,66	
				J 37,29	J 37,38	
				Mo 14,10	Mo 13,89	
Mo(CO) ₅ GeCl ₂ (379,519)	792 mg (3 mMol)	935 mg (3 mMol)	65	Sn 17,44	Sn 17,24	361
				C 15,82	C 15,97	
				Cl 18,69	Cl 18,32	
				Ge 19,13	Ge 18,85	
				Mo 25,28	Mo 25,77	

Tab. 5. (Fortsetzung)

Verbindung	Einwaagen		Ausbeute (%)	Analysen (%)		Mol.-Gew. gef. (osmometr. in THF)
	M(CO) ₆	SnX ₂ bzw. CsGeCl ₃		Ber.	Gef.	
W(CO) ₅ SnCl ₂ (513,529)	878 mg (2,5 mMol)	474 mg (2,5 mMol)	68	C 11,69	C 11,93	501
				Cl 13,81	Cl 13,52	
				Sn 23,11	Sn 22,80	
				W 35,81	W 36,35	
W(CO) ₅ SnBr ₂ (602,447)	704 mg (2 mMol)	556 mg (2 mMol)	59	Br 26,53	Br 26,11	588
				C 9,97	C 10,38	
				Sn 19,70	Sn 19,41	
				W 30,52	W 31,03	
W(CO) ₅ SnJ ₂ • THF (762,543)	704 mg (2 mMol)	745 mg (2 mMol)	67	C 14,07	C 14,57	719
				H 1,05	H 1,12	
				J 33,03	J 32,71	
				Sn 15,44	Sn 15,59	
W(CO) ₅ GeCl ₂ • THF (539,537)	704 mg (2 mMol)	624 mg (2 mMol)	72	W 23,92	W 24,21	483
				C 20,04	C 19,84	
				Cl 13,14	Cl 12,91	
				Ge 13,46	Ge 13,22	
				H 1,49	H 1,78	
				W 34,08	W 34,42	

2) Umsetzung von $M(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$; $X = \text{Cl, Br, J}$)
bzw. $M(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$
($X = \text{Cl, Br, J}$)

Einwaagen: je 1 mmol $M(\text{CO})_5\text{SnX}_2$ bzw. $M(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ und
je 1 mmol $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$

Lösungsmittel: ca. 40 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°C

Reaktionszeit: 4 - 6 Stunden

Zur Darstellung der Anionen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnX}_3]^-$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$;
 $X = \text{Cl, Br, J}$) bzw. $[\text{M}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$)
(vgl. Tab. 6) werden die Neutralkomplexe $M(\text{CO})_5\text{SnX}_2$
($M = \text{Cr, Mo, W}$; $X = \text{Cl, Br, J}$) bzw. $M(\text{CO})_5\text{GeCl}_2$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$)
in THF mit der äquimolaren Menge $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{X}$ ($X = \text{Cl, Br, J}$)
bei Raumtemperatur mehrere Stunden gerührt bis eine Farbaufhellung eingetreten ist. Nach dem Abfiltrieren werden die Salze mit Petroläther ausgefällt, getrocknet, mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich aus THF/Petroläther umgefällt.

Tab. 6 Analysenergebnisse der Verbindungen $[N(CH_3)_4][M(CO)_5SnX_3]$ (M = Cr, Mo, W; X = Cl, Br, J)
bzw. $[N(CH_3)_4][M(CO)_5GeCl_3]$ (M = Cr, Mo, W)

Verbindung	Ausbeute (%)	Analysen (%)		Äquivalenzleitfähigkeit
		Ber.	Gef.	
$[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5SnCl_3]$ (491, 274)	44	C 22,00	C 22,08	31 mg in 40 ml THF V = 635 lMol ⁻¹ $\mu = 89 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
		Cl 21,65	Cl 21,39	
		Cr 10,59	Cr 11,05	
		H 2,46	H 2,56	
		N 2,85	N 2,60	
$[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5SnBr_3]$ (524, 651)	46	Sn 24,16	Sn 24,57	35 mg in 40 ml THF V = 715 lMol ⁻¹ $\mu = 96 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
		Br 38,38	Br 38,71	
		C 17,31	C 17,55	
		Cr 8,33	Cr 8,07	
		H 1,88	H 2,49	
$[N(CH_3)_4][Cr(CO)_5SnJ_3]$ (765, 632)	42	N 2,24	N 2,52	20 mg in 40 ml THF V = 1533 lMol ⁻¹ $\mu = 73 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
		Sn 19,00	Sn 18,63	
		C 14,12	C 14,78	
		Cr 6,79	Cr 6,51	
		H 1,58	H 2,03	
		J 49,73	J 49,56	
		N 1,83	N 1,29	
		Sn 15,50	Sn 15,84	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	Ausbeute (%)	Analysen (%)		Äquivalenzleitfähigkeit
		Ber.	Gef.	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]$ (445,174)	54	C 24,28	C 24,47	26 mg in 40 ml THF $V = 685 \text{ lMol}^{-1}$ $\mu = 94 \text{ cm}^2 \text{ lMol}^{-1}$
		Cl 23,89	Cl 23,66	
		Cr 11,68	Cr 11,21	
		Ge 16,31	Ge 16,68	
		H 2,71	H 3,03	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$ (535,214)	35	N 3,15	N 3,18	28 mg in 40 ml THF $V = 765 \text{ lMol}^{-1}$ $\mu = 104 \text{ cm}^2 \text{ lMol}^{-1}$
		C 20,20	C 20,05	
		Cl 19,87	Cl 20,13	
		H 2,26	H 2,69	
		Mo 17,93	Mo 17,85	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnBr}_3]$ (668,591)	34	N 2,62	N 2,99	36 mg in 40 ml THF $V = 745 \text{ lMol}^{-1}$ $\mu = 88 \text{ cm}^2 \text{ lMol}^{-1}$
		Sn 22,18	Sn 22,65	
		Br 35,86	Br 35,52	
		C 16,17	C 16,66	
		H 1,81	H 1,42	
		Mo 14,35	Mo 14,76	
		N 2,09	N 2,11	
		Sn 17,75	Sn 17,39	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	Ausbeute (%)	Analysen		Äquivalenzleitfähigkeit
		Ber.	Gef.	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]$ (489,114)	63	C 22,10 Cl 21,75 Ge 14,84 H 2,47 Mo 19,62 N 2,86	C 22,71 Cl 22,37 Ge 15,32 H 2,63 Mo 19,97 N 3,39	34 mg in 40 ml THF V = 575 lMol ⁻¹ $\mu = 77 \text{ cm}^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$ (623,124)	31	C 17,35 Cl 17,07 H 1,94 N 2,25 Sn 19,05 W 29,50	C 17,93 Cl 17,49 H 2,51 N 2,33 Sn 18,76 W 29,98	39 mg in 40 ml THF V = 640 lMol ⁻¹ $\mu = 82 \text{ cm}^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{SnJ}_3]$ (897,483)	38	C 12,05 H 1,35 J 42,42 N 1,56 Sn 13,23 W 20,49	C 11,61 H 2,04 J 42,79 N 1,86 Sn 12,88 W 20,91	42 mg in 40 ml THF V = 855 lMol ⁻¹ $\mu = 79 \text{ cm}^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]$ (577,024)	49	C 18,73 Cl 18,43 Ge 12,58 H 2,10 N 2,43 W 31,86	C 18,80 Cl 17,95 Ge 13,07 H 1,97 N 1,97 W 32,34	31 mg in 40 ml THF V = 746 lMol ⁻¹ $\mu = 90 \text{ cm}^2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

II) Darstellung und Eigenschaften des Pentacarbonyl-chromat(-II)-
Anions, neuer heterogener Dimetallat-Anionen sowie des
 $[(OC)_5Cr-Hg-Cr(CO)_5]^{2-}$

1) Umsetzung von $Cr(CO)_6$ mit Natrium

Einwaagen: 660,2 mg (3 mMol) $Cr(CO)_6$ und

160 mg (6,96 mMol) Na

Lösungsmittel: 40 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur: $-33^{\circ}C$

Reaktionszeit: 3 Stunden

In einem Schlenk-Rohr wird $Cr(CO)_6$ in einer Lösung von Natrium in flüss. NH_3 so lange gerührt, bis das NH_3 verdampft bzw. das $Cr(CO)_6$ verbraucht ist. Der Rückstand wird in THF aufgenommen und sofort in am Hochvakuum ausgeheizten Geräten abfiltriert. Anschließend wird mit Petroläther das $Na_2[Cr(CO)_5]$ sofort ausgefällt und nach dem Abfiltrieren am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 605 mg (85% d. Th.)

$Na_2[Cr(CO)_5]$ (238,05)

Ber.: Cr 21,85 Na 19,32

Gef.: Cr 21,37 Na 19,56

Verhältnis Chrom:Natrium = 1:2

Äquivalenzleitfähigkeit: 20 mg in 40 ml THF; $V = 476 \text{ lMol}^{-1}$;
 $\mu = 139 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

2a) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

Tab. 7 Einwaagen und Ausbeuten der Verbindungen



Verbindung	Einwaagen			Ausbeute
	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Na	$\text{M}(\text{CO})_6$	
$\text{Na}_2[\text{CrMo}(\text{CO})_{10}]$	660,2 mg (3 mMol)	160 mg (6,96 mMol)	792 mg (3 mMol)	1065 mg (75 % d. Th.)
$\text{Na}_2[\text{CrW}(\text{CO})_{10}]$	660,2 mg (3 mMol)	160 mg (6,96 mMol)	1056 mg (3 mMol)	1180 mg (70 % d.Th.)

Lösungsmittel: ca. 80 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°C

Zur Darstellung von $\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr-M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bestrahlt man eine Lösung von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in etwa 40 ml THF 6 Stunden mit UV-Licht und gibt dann die erkaltete Lösung zu einer nach II) 1) hergestellten Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ in THF. Nach beendeter Umsetzung, die unter leichter Farbaufhellung erfolgt, wird das Lösungsmittel zum großen Teil abgezogen, und die entsprechenden Verbindungen werden mit Petroläther ausgefällt. Nach dem Umfällen aus THF/Petroläther wird am Hochvakuum unter leichtem Erwärmen getrocknet.

$\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr-Mo}(\text{CO})_5]$ (474,05)

Ber.: Cr 10,97 Mo 20,24 Na 9,69

Gef.: Cr 11,34 Mo 20,79 Na 9,38

Äquivalenzleitfähigkeit: 18 mg in 40 ml THF; $\Lambda = 1052 \text{ lMol}^{-1}$;

$$\mu = 163 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}.$$

$\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{W}(\text{CO})_5]$ (561,96)

Ber.: Cr 9,25 Na 8,18 W 32,66

Gef.: Cr 8,91 Na 8,57 W 33,15

Äquivalenzleitfähigkeit: 35 mg in 40 ml THF; $V = 666 \text{ lMol}^{-1}$;
 $\mu = 147 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

2b) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Einwaagen: 660,2 mg (3 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, 160 mg (6,96 mMol) Na und
1091 mg (3 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Lösungsmittel: 250 ml THF

Reaktionstemperatur: 20°C

Zu einer nach II) 1) bereiteten Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ gibt man eine Lösung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF unter Rühren hinzu, wobei sich die ursprünglich dunkelrote Farbe der $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ -Lösung nach hellgelb verschiebt und die Reaktionslösung erst allmählich ihre Farbe von gelb über orange nach rot ändert.

Nach beendeter Zugabe wird ein großer Teil des Lösungsmittels abgezogen und die Verbindung mit Petroläther ausgefällt.

Der abgefrittete Niederschlag wird so lange mit Petroläther gewaschen, bis das Filtrat farblos wird. Anschließend fällt man aus THF/Petroläther um und trocknet am Hochvakuum.

Ausbeute: 864 mg (71 % d. Th.)

$\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (405,94)

Ber.: Cr 12,81 Fe 13,76 Na 11,33

Gef.: Cr 12,34 Fe 14,19 Na 11,71

Äquivalenzleitfähigkeit: 32 mg in 40 ml THF; $V = 508 \text{ lMol}^{-1}$;
 $\mu = 132 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

3) Darstellung von $\text{Na}_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$

a) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Quecksilber

Einwaagen: 655 mg (1,52 mMol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ und

20 g Hg

Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionstemperatur: 130 - 140°C

Reaktionszeit: 4 Wochen

Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung wird durch Zugabe von Petroläther das hellgelbe $\text{Na}_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$ isoliert, das durch Umfällen aus THF/Petroläther gereinigt wird.

Ausbeute: 580 mg (60 % d. Th.)

$\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr-Hg-Cr}(\text{CO})_5]$ (630,57)

Ber.: C 19,04 Cr 16,50 Hg 31,75 Na 7,29

Gef.: C 19,20 Cr 17,02 Hg 31,30 Na 7,10

Äquivalenzleitfähigkeit: 36 mg in 40 ml THF; $\Lambda = 702 \text{ lMol}^{-1}$;

$$\mu = 139 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}.$$

b) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Natriumamalgam

Einwaagen: 660,2 mg (3 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und

20 g Natriumamalgam

Lösungsmittel: 30 ml THF

Reaktionstemperatur: 130 - 140°C

Reaktionszeit: 2 Monate

Die Aufarbeitung erfolgt wie unter II) 3)a) beschrieben.

Die Verbindung wurde jedoch hier mit einer wässrigen $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ -

Lösung als $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$ ausgefällt.

Ausbeute: 587 mg (62 % d. Th.)

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]$ (732,89)

Ber.: C 29,49 Cr 14,49 H 3,27 Hg 27,36 N 3,82

Gef.: C 29,66 Cr 14,51 H 4,02 Hg 27,00 N 3,54

4a) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ mit Quecksilber

Einwaagen: 637,78 mg (2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ und
20 g Hg

Lösungsmittel: 40 ml Cyclohexan

Reaktionstemperatur: 10°C

In einem Schlenk-Rohr mit Kühlmantel wird das $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ in gekühltem Cyclohexan gelöst und mit Hg kräftig durchmischt. Die Umsetzung wird dann abgebrochen, wenn der vollständige Farbumschlag der Lösung nach grün erfolgt ist. Die überstehende Reaktionslösung wird nun vom Hg abpipettiert und filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und kurzem Trocknen am Hochvakuum kristallisiert das rote, hydrophobe $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ aus.

Ausbeute: 350 mg (68 % d. Th.)

Das IR-Spektrum ist identisch mit der gleichen Verbindung die Behrens und Schwab³⁹⁾¹²⁾ durch Oxydation von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit elementarem Jod erhalten haben. Daher wurde auf eine Analyse dieser Verbindung verzichtet.

4b) Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^-$ mit Quecksilber

Einwaagen: 589,4 mg (1,5 mmol) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]$ und
20 g Hg

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionstemperatur: 80°C

Reaktionszeit: 5 Stunden

Die Reaktionslösung wird unter kräftigem Rühren auf der angegebenen Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die überstehende gelbe Lösung abripettiert und nach dem Einengen fällt man das entstandene $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]$ mit Petroläther aus. Es wird aus THF/Petroläther umgefällt und am Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 350 mg (80 % d. Th.)

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]$ (584,9)

Ber.: C 28,73 Cr 17,77 H 2,05 J 21,70 N 2,39

Gef.: C 28,87 Cr 17,21 H 2,32 J 21,52 N 3,13

III) Darstellung und Eigenschaften neuer μ -Jodo- bzw. μ -Thiocyanato-bis[pentacarbonyl-metallate(C)] der VI. Nebengruppe mit heterogenen Metallen

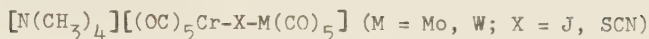
1) Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ (X = J, SCN) mit $\text{M}(\text{CO})_6$ (M = Mo, W)

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionstemperatur: 65°C

Reaktionszeit: 6 - 8 Stunden

Tab. 8 Einwaagen und Ausbeuten der Verbindungen



Verbindung	Einwaagen		Ausbeute (%)
	$[Cr(CO)_5X]^-$	$M(CO)_6$	
$[CrMo(CO)_{10}J]^-$	730 mg (1,85 mMol)	488 mg (1,85 mMol)	80
$[CrW(CO)_{10}J]^-$	604 mg (1,54 mMol)	543 mg (1,54 mMol)	85
$[CrMo(CO)_{10}NCS]^-$	984 mg (3,04 mMol)	803 mg (3,04 mMol)	50
$[CrW(CO)_{10}NCS]^-$	595 mg (1,84 mMol)	650 mg (1,84 mMol)	70

Die Reaktionen werden unter Rühren und Bestrahlen mit UV-Licht in Schlenk-Rohren durchgeführt. Nach dem Abfiltrieren bzw. Reinigen der SCN-verbrückten Komplexe durch eine mit neutralem Al_2O_3 gefüllte Säule engt man ein und fällt die Verbindungen in der Kälte mit Petroläther aus. Nach dem Abfiltrieren wird am Hochvakuum getrocknet.

2) Umsetzung von $[W(CO)_5X]^-$ ($X = J, SCN$) mit $Mo(CO)_6$

Tab. 9 Einwaagen und Ausbeuten der Verbindungen



Verbindung	Einwaagen			Ausbeute (%)
	$W(CO)_6$	$[N(CH_3)_4]J$ bzw. $KSCN$	$Mo(CO)_6$	
$[WMo(CO)_{10}J]^-$	704 mg (2 mMol)	402 mg (2 mMol)	528 mg (2 mMol)	76
$[WMo(CO)_{10}SCN]^-$	1760 mg (5 mMol)	485 mg (5 mMol)	1320 mg (5 mMol)	80

Lösungsmittel: 50 ml THF

Reaktionstemperatur: 65°C

Reaktionszeit: 5 - 6 Stunden

In einem Schlenk-Rohr wird zunächst $W(CO)_6$ mit $[N(CH_3)_4]J$ bzw. KSCN unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Nach dem Abfiltrieren etwaiger Zersetzungsprodukte gibt man zu der entstandenen Lösung die äquimolare Menge $Mo(CO)_6$ und bestrahlt erneut ca. 5 Stunden mit UV-Licht. Es wird von Verunreinigungen abfiltriert und die Verbindung $[N(CH_3)_4][WMo(CO)_{10}J]$ mit Petroläther ausgefällt.

Das Anion $[WMo(CO)_{10}SCN]^-$ fällt man mit einer methanolischen $[Ni(phen)_3]Cl_2$ -Lösung, da sowohl das Kalium- als auch das NR_4 -Salz als Öl anfallen und nicht zur Kristallisation gebracht werden können.

Tab. 10 Analysen und Leitfähigkeiten der Verbindungen $[N(CH_3)_4][CrM(CO)_4X]$ (M = Mo, W; X = J, SCN), $[N(CH_3)_4][WMo(CO)_4J]$ und $[Ni(phen)_3][WMo(CO)_4SCN]_2$

Verbindung	Cr(%)	Mo(%)	W(%)	Ni(%)	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	J(%)	Äquivalenzleitfähigkeit (THF)
$[J^+(CH_3)_4][CrMo(CO)_4J]$ (628,83)	Ber.: 8,26	15,23			26,72	1,91	2,22		20,80	$V = 3823 \text{ lMol}^{-1}$; $\chi_{20^\circ C} = 1,9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
	Gef.: 8,12	15,41			26,89	2,30	2,72		20,48	$\mu = 75 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[N(CH_3)_4][CrW(CO)_4J]$ (716,74)	Ber.: 7,25		25,62		23,43	1,67	1,95		17,70	$V = 5948 \text{ lMol}^{-1}$; $\chi_{20^\circ C} = 1,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
	Gef.: 7,05		25,90		23,70	2,20	2,08		17,51	$\mu = 89 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[N(CH_3)_4][CrMo(CO)_4NCS]$ (560,30)	Ber.: 9,28	17,12			32,15	2,16	5,00	5,72		$V = 4010 \text{ lMol}^{-1}$; $\chi_{20^\circ C} = 2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
	Gef.: 9,40	17,32			32,10	3,07	5,68	5,45		$\mu = 83 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[N(CH_3)_4][CrW(CO)_4NCS]$ (648,21)	Ber.: 8,02		28,36		27,79	1,87	4,32	4,95		$V = 3712 \text{ lMol}^{-1}$; $\chi_{20^\circ C} = 2,1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
	Gef.: 8,21		28,15		27,94	1,99	4,00	4,75		$\mu = 78 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[N(CH_3)_4][WMo(CO)_4J]$ (760,69)	Ber.: 12,61	24,18			22,08	1,57	1,84		16,68	$V = 6106 \text{ lMol}^{-1}$; $\chi_{20^\circ C} = 1,18 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
	Gef.: Mo+W: 37,21				22,50	2,08	2,31		16,23	$\mu = 72 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$
$[Ni(phen)_3][WMo(CO)_4NCS]_2$ (1835,36)	Ber.: 30,49			3,20	37,96	1,32	6,11	3,49		$V = 12263 \text{ lMol}^{-1}$; $\chi_{20^\circ C} = 1,09 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
	Gef.: Mo+W: 31,20			3,08	38,23	1,39	5,89	3,30		$\mu = 133 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$

IV) Darstellung und Eigenschaften von Hydrogenselenido-
pentacarbonyl-chrom(+I) sowie von μ -Hydrogenselenido-
bis[pentacarbonyl-chromat(0)]

1) Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit SeO_2

Einwaage: 860 mg (2 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$

Lösungsmittel: 100 ml H_2O

Reaktionstemperatur: 0°C

Zu einer mit Eis gekühlten wässrigen Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ gibt man so lange eine gekühlte Lösung von SeO_2 in H_2O hinzu, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Der schwarzgrüne, hydrophobe Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen und anschließend mehrere Tage am Hochvakuum bei -10°C getrocknet. Die Verbindung zersetzt sich in allen organischen Solventien, sodaß Molekulargewichtsbestimmungen nicht möglich sind.

Ausbeute: 30 %

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ (272,03)

Ber.: C 22,07 Cr 19,11 H 0,37 Se 29,02

Gef.: C 21,85 Cr 19,67 H 0,36 Se 29,44

2) Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ mit Natriumamalgam

Einwaage: 544 mg (2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ und ca. 20 g Natriumamalgam

Lösungsmittel: 40 ml THF

Reaktionstemperatur: -50°C

Reaktionszeit: 30 min.

In einem Schlenk-Rohr wird die gekühlte, schwarzgrüne Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ so lange mit Natriumamalgam geschüttelt, bis Braunfärbung eingetreten ist. Die abpipettierte Lösung wird filtriert, mit $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ versetzt und das mit Petroläther ausgefällte $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]$ abgesaugt. Nach dem Waschen mit H_2O wird aus THF/Petroläther umgefällt. Ausbeute: 50 %

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]$ (538,25)

Ber.: C 31,24 Cr 19,32 H 2,43 N 2,60 Se 14,67

Gef.: C 31,61 Cr 19,09 H 2,72 N 2,51 Se 14,97

Äquivalenzleitfähigkeit: 31 mg in 40 ml THF; $V = 695 \text{ lMol}^{-1}$;

$$\mu = 81 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}.$$

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die durchgeführten Untersuchungen auf dem Gebiet der Metallkohlenoxid-Komplexe der VI. Nebengruppe gliedern sich in die folgenden 4 Teile:

I) Bei den photochemischen Umsetzungen der Hexacarbonyle der VI. Nebengruppe, $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$), mit den Zinn(II)- bzw. Germanium(II)-halogeniden, SnX_2 ($X = Cl, Br, J$) bzw. $CsGeCl_3$, werden die bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen des Typs $M(CO)_5SnX_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) bzw. $M(CO)_5GeCl_2$ ($M = Cr, Mo, W$) gebildet, in denen Zinn bzw. Germanium die Koordinationszahl 3 betätigen und die sich als Lewis-Säuren verhalten. Daher erfolgt mit den Lewis-Basen Cl^- , Br^- bzw. J^- (als $N(CH_3)_4$ -Halogenide) z.B. gemäß,



Bildung der zum Teil schon bekannten Carbonylmetallate(O) der Zusammensetzung $[M(CO)_5SnX_3]^-$ ($M = Cr, Mo, W$; $X = Cl, Br, J$) bzw. $[M(CO)_5GeCl_3]^-$ ($M = Cr, Mo, W$).

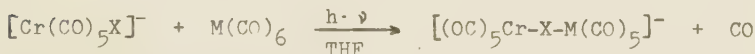
II) In Fortführung früherer Versuche wurde das im Ammonosystem durch Reduktion von $Cr(CO)_6$ mit Natrium erhaltene $[Cr(CO)_5]^{2-}$ -Anion IR-spektroskopisch untersucht, wobei sich zeigt, daß dieses stets durch kleine Anteile des zweikernigen Komplexes $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ verunreinigt ist. In der gleichen Weise enthält auch das aus $Cr(CO)_6$ und Nabipy gewonnene $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ stets minimale Anteile von $Na_2[Cr(CO)_5]$,

sodaß es nicht möglich ist, $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ absolut rein zu erhalten. Weiterhin konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, daß das einkernige $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ -Anion in THF innerhalb relativ kurzer Zeit auch bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zum zweikernigen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anion oxydiert wird.

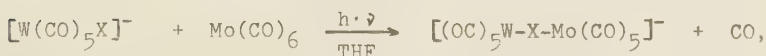
Die Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ führen zu den zweikernigen Carbonylmetallaten $\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Mo}(\text{CO})_5]$, $\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{W}(\text{CO})_5]$ und $\text{Na}_2[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{Fe}(\text{CO})_4]$ mit verschiedenen Metallen im Anion.

Bemerkenswerterweise läßt sich in die Cr-Cr-Bindung des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Anions metallisches Quecksilber unter Ausbildung einer linearen Cr-Hg-Cr-Bindung einschleiben, wobei erstmalig ein Hg-verbrücktes Anion der Zusammensetzung $[\text{HgCr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ dargestellt werden konnte, das mit dem $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ isoelektronisch ist.

III) Bei der photochemischen Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) mit $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bzw. von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bilden sich die zweikernigen, J- bzw. NCS-verbrückten Anionen $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{X}-\text{M}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) bzw. $[(\text{OC})_5\text{W}-\text{X}-\text{Mo}(\text{CO})_5]^-$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) gemäß,



($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$)



($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$)

deren Eigenschaften und IR-Spektren diskutiert werden.

IV) Schließlich wird noch die Darstellung des grünscharzen, nur bis -25°C beständigen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SeH}$ beschrieben, das man wie das entsprechende $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SH}$ bei der Oxydation von $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ mit SeO_2 in wässriger Lösung erhält.

Dieses Hydrogenselenido-pentacarbonyl-chrom(+I) läßt sich mit Natriumamalgam in das Anion $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SeH}]^{-}$ überführen, in dem, wie in der analogen Schwefel-Verbindung $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SH}]^{-}$, das Hydrogenselenid-Ion die beiden Chromatome in einer gewinkelten Cr-Se-Cr-Bindung verknüpft.

LEBENS LAUF

Dieter Uhlig,

geboren am 30. April 1942 in Neustadt/Cob.

als Sohn des Elektroingenieurs Alfred Uhlig

und seiner Ehefrau Helga, geb. Witthuhn.

Schulbildung und Studium:

1948 - 1952 Volksschule in Neustadt/Cob.

1952 - 1962 Oberrealschule in Neustadt/Cob.

Reifezeugnis dieser Schule vom 18. Juli 1962.

Seit dem Wintersemester 1962/63 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 14. Februar 1966

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1. April 1969

Diplomarbeit vom September 1968 - April 1969

Thema: "Zur Kenntnis der Chemie der mehrkernigen
Kohlenoxid-Komplexe der VI. Nebengruppe"

Vom 1. Oktober 1968 bis 31. Dezember 1969 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Januar 1970 Verwalter
der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
am Institut für Anorganische Chemie II der Universität
Erlangen-Nürnberg.

